



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

DETERMINACIÓN DE LA
PRESENCIA DE FILTROS
SOLARES EN AGUAS
NATURALES MEDIANTE
TÉCNICAS
CROMATOGRÁFICAS

Alumna: Beatriz Tanure Diniz

Ciencias Ambientales

Jaén, junio, 2025

CREA



Universidad de Jaén



Trabajo Fin de Grado

DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE FILTROS SOLARES EN AGUAS NATURALES MEDIANTE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Beatriz Tanure Diniz

Alumno/a: Beatriz Tanure Diniz

Jaén, junio, 2025

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
1. OBJETIVOS	2
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1 Antecedentes históricos	2
2.2 Tipología, composición y caracterización de los filtros solares	2
2.3 Normativas vigentes	4
2.4 Vinculación con objetivos de desarrollo sostenible	7
3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS	8
4. MARCO TEÓRICO	9
4.1 Preparación de muestra para análisis cromatográfico	9
4.2 Técnicas cromatográficas	13
4.2.1 <i>Cromatografía de gases (CG)</i>	13
4.2.2 <i>Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y ultra alta resolución (UHPLC)</i>	15
4.3 Espectrometría de masas	17
5. METODOLOGÍA	18
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
6.1 Análisis de las principales técnicas de determinación	20
6.2 Ocurrencia y distribución de filtros UV en aguas naturales	27
6.3 Implicaciones ambientales y para la salud humana	35
7. CONCLUSIÓN	37
8. BIBLIOGRAFÍA	38

RESUMEN

La constante preocupación por la apariencia y protección dérmica ante agentes nocivos como el sol, induce a la sociedad a utilizar más frecuentemente las cremas solares. Aunque sean extremadamente importantes para el mantenimiento de la salud humana, los compuestos de protección ultravioleta tienen como destino final los recursos hídricos, que son la base de los ecosistemas y actividades antrópicas. Son diversas las vías de introducción de estos compuestos, conocidos como "emergentes", y son aún más diversos sus impactos antrópicos y medioambientales. Este estudio revisa críticamente las principales técnicas cromatográficas de determinación de estos compuestos emergentes en muestras ambientales, comparando las concentraciones encontradas, variaciones estacionales y potenciales afecciones negativas, teniendo en cuenta el contexto legislativo actual. En definitiva, la SPE y CG-MS son las técnicas más utilizadas en los experimentos. Se comprueba la relación entre el flujo turístico y el aumento de concentración ambiental; así como la toxicidad en determinados organismos.

ABSTRACT

The constant concern with appearance and skin protection against harmful agents such as the sun leads society to use sunscreen cream more frequently. Although they are extremely important for maintaining human health, ultraviolet protection compounds are ultimately destined for water resources, which are the basis of ecosystems and human needs. There are various routes of introduction of these compounds, also known as "emerging" compounds, and their negative effects on the environment are even more diverse. This study aims to review critically the main chromatographic techniques for determining these emerging compounds in environmental samples, comparing their concentrations, seasonal variations and potential environmental and human impacts, considering the current legislative context. In conclusion, SPE and GC-MS are the most used techniques in experiments. They confirmed the relationship between tourist flow and increased environmental concentrations, as well as toxicity to certain organisms.

1. OBJETIVOS

Este presente trabajo tiene como objetivo principal revisar críticamente las metodologías de análisis de residuos de filtros solares presentes en aguas naturales que se basan en la utilización de técnicas cromatográficas. Por otro lado, también se busca identificar la procedencia y distribución espacial de los compuestos fotoprotectores en masas de agua naturales.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Antecedentes históricos

La utilización de filtros solares, en sus más diversas formas, es una práctica más antigua de lo que se puede imaginar. La utilización de ropas de algodón en civilizaciones del Valle del Indo (India), sombreros usados por las civilizaciones vietnamitas o las “ilgaak” (gafas de nieve) de los pueblos Inuit, eran formas de protección del cuerpo contra el sol, sin el uso tópico de productos (Yangmyung & Jinah, 2021).

Los primeros registros de la utilización tópica de filtros solares remeten a las civilizaciones egipcias que usaban compuestos de origen natural en la piel, como extracto de jazmín y arroz, sin intención protectora, únicamente para evitar el bronceado, visto que históricamente fue asociado a estatus socioeconómicos de mayor prestigio (Cortez Vila, Lacy Niebla, & Vega Memije, 2024).

A lo largo de la historia, y frente a las necesidades de la época, el ser humano identifica la necesidad de desarrollar productos químicos sintéticos capaces de proteger la piel contra los impactos nocivos de la radiación ultravioleta. Surge en 1928, en Estados Unidos, el protector solar pionero comercializable en el mercado (W. Lim & Draelos, 2010) y a partir de su desarrollo desencadenó el avance de las tecnologías cosméticas hasta los tiempos actuales. Sin embargo, a principios de los años 2000 la comunidad científica toma conciencia de que los protectores solares y sus componentes terminan diluidos en cuerpos hídricos. Mucho se debatía sobre su necesidad de aplicación y eficacia, pero poco se planteaba sobre el destino final de estos productos en el ambiente y sus posibles impactos.

2.2 Tipología, composición y caracterización de los filtros solares

La radiación que llega a la superficie terrestre, y por consecuencia a la epidermis,

corresponde a aproximadamente un 56% de infrarrojo, 39% del espectro visible y un 5% (hasta 10%) de ultravioleta (UV), siendo 4,9% de UVA y solamente un 0,1% de UVB (Ceballos, 2022). La intensidad, horario y época de exposición regulan la cantidad de radiación penetrada en la piel; sin embargo, es necesario estar atento a la radiación ultravioleta, la cual, al presentar corta longitud de onda, tiene mayor energía y por lo tanto mayor potencial dañino al sistema epitelial humano (Ceballos, 2022).

Los filtros solares modernos son clasificados en dos grandes grupos: los orgánicos e inorgánicos. Por un lado, los filtros orgánicos (filtros químicos) son compuestos por sustancias orgánicas, especialmente por compuestos aromáticos unidos a un grupo funcional carboxilo, que absorben la radiación ultravioleta proveniente de los rayos solares (Flor, Davolos, & Correa, 2006), brindando protección a la epidermis frente a los efectos nocivos como quemaduras, mutaciones o crecimiento anómalo de células. Por su vez, son subdivididos en filtros UVB, UVA y de amplio espectro, que protegen la piel frente a ambos tipos de radiación ultravioleta.

El mecanismo de acción fotoprotectora de los filtros orgánicos se basa, de manera resumida, en la absorción de radiación por parte de los electrones del grupo cromóforo, pasando a un estado excitado y migrando del orbital menos energético al más energético. Una vez finalizada la excitación electrónica, regresan a sus condiciones iniciales y la energía excedente durante el proceso es liberada en forma de calor (Flor, Davolos, & Correa, 2006). Según el Ministerio de Sanidad, Servicios e Igualdad, en el Guías de Práctica Clínica sobre lupus eritematoso sistémico, los filtros solares son clasificados en filtros UVB, filtros UVA y fotoprotectores de amplio espectro (UVA+UVB), visualizados en la Tabla 2.1. Es importante destacar que, según esta misma fuente de información, en la formulación de los filtros solares el ácido para-aminobenzoico (PABA) ha sido reemplazado por otros compuestos como el Padinato O, debido a su potencial alergénico a piel, lo que justifica la ausencia de este compuesto en muchas muestras analizadas.

Tabla 2.1 Principales compuestos encontrados en la formulación de los filtros solares orgánicos.

Compuestos	
UVA	Ácido para-aminobenzoico (PABA) y derivados (Padinato O), Cinamatos (Octinoxato y

	Cinoxato), Salicilatos (Octisalato, Homosalato, Salicilato de trolamina), Octocrileno, Ensulizol
UVB	Benzofenonas (BP) (Oxibenzona, Sulisobenzona, Dioxibenzona), Avobenzona, Meradimato
Amplio espectro (UVA + UVB)	Ecamsule (Mexoryl SX), Silatriazol (Mexoryl XL), Bemotrizonol (Tinosob S) y Bisotrizol (Tinosorb M)

Por otro lado, los filtros inorgánicos, también conocidos como filtros solares físicos, son compuestos por óxidos metálicos, principalmente ZnO (óxido de zinc) y TiO₂ (dióxido de titanio), dispersan o reflejan la radiación ultravioleta A y B y son particularmente encontrados en forma de nanopartículas (Chaparro Reyes, Rodriguez, & De la Hoz Stevens, 2023). Estos son menos comercializables y conocidos que los filtros orgánicos, puesto que demandan la aplicación de una capa de producto más gruesa y por eso tienen menor aceptación social.

2.3 Normativas vigentes

Para el desarrollo de este estudio, se analiza las principales normativas vigentes y sus trayectorias relacionadas con la calidad de las masas de aguas naturales, en particular enfatizando la legislación de ámbito nacional (España) y europeo. A pesar de que la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE no haya sido la legislación pionera en protección de los recursos hídricos europeos, fue la normativa más integral y completa elaborada en el inicio del siglo XXI, unificando las normativas previas en materia de gestión del agua en una sola directiva. La Directiva Marco de Aguas 2000/60/CE se relaciona directamente con la temática de este trabajo una vez que, por medio de sus objetivos, busca alcanzar la “calidad de aguas subterráneas, continentales, costeras y de transición, evitando su contaminación y creando planes de seguimiento y monitoreo” de estas masas de agua (Parlamento Europeo, 04-2024). España, al ser un miembro de la Unión Europea, debe seguir la Directiva Marco de Aguas, sin embargo, debe adaptar los objetivos propuestos a la legislación nacional, reflejado, por ejemplo, en la Ley de Aguas (Real Decreto 1/2001) y sus modificaciones.

Según el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España,

actualmente existe preocupación de la comunidad científica por los llamados “contaminantes emergentes”, que son compuestos encontrados recurrentemente en aguas naturales y que pueden representar una amenaza para la naturaleza, sociedad y sus interacciones, dependiendo de sus concentraciones. Estas sustancias deben ser sometidas a muchos estudios e investigación para concretar sus efectos y ser precisamente regulados. El punto clave es que la detección de estos compuestos emergentes puede ser realizada mediante técnicas cromatográficas, siendo justamente lo que se busca revisar este estudio.

En la primera década del siglo XXI, la Comisión Europea adoptó la Directiva 2013/39/UE, que modifica la Directiva Marco del Agua y la Directiva 2008/105/CE relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, y que incluye de manera pionera el concepto de “Lista de Observación”, en la que deben recogerse una serie de contaminantes emergentes en aguas superficiales de interés científico que deben tener un seguimiento por los órganos competentes. En marzo de 2015, en la Decisión de Ejecución 2015/495/UE, se publica el primer listado de con 10 sustancias emergentes. Esta lista fue revisada y ampliada en 2018, (Decisión de Ejecución 2018/840/UE), y en 2020 (Decisión de Ejecución 2020/1161/UE) se incluyeron por primera vez en el misma filtros solares (objeto de estudio de este trabajo), como el octocrileno y oxicinamato de etilhexilo. El cuarto listado fue publicado en la Decisión de Ejecución 2022/1307/UE, y clasifica los componentes de interés científico en tres grandes grupos: fármacos, industrial y plaguicidas, estando los filtros solares incluidos en el primer grupo (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2025). El quinto, último y actualmente vigente listado corresponde a la Decisión de Ejecución 2025/439/UE que se diferencia de los anteriores al añadir el compuesto salicilato de etilhexilo, *popularmente* conocido como octisalato, al listado de sustancias emergentes.

Los filtros solares o fotoprotectores que se han incluido en la Lista de Observación de contaminantes emergentes se presentan en la Tabla 2.2 (Joint Research Centre *et al.*, 2025).

Tabla 2.2 Lista de contaminantes fotoprotectores incluidos en las “Listas de Observación”. Adaptada de: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico

Contaminante	Sinónimos	Clase química	Lista de Observación
2-Etilhexil 4-	Octinoxato	n.d.*	2015

metoxicinamato			
Benzofenona-3 (BP)	-	Cetona aromática	2022,2025
Butil-metoxidibenzoilmetano	-	Compuesto orgánico aromático	2022,2025
Octocrileno (OC)	-	-	2022, 2025
Salicilato de etilhexilo	Octisalato	-	2025

*n.d.: no determinado

Se presenta en la figura 2.1 la línea cronológica de las legislaciones referentes a aguas superficiales para mejor comprensión de los hechos. Por otro lado, en la página web del Ministerio de la Transición Ecológica y el Reto Demográfico se puede consultar una Lista de Observación de contaminantes emergentes en aguas subterráneas de carácter voluntario, que no contiene ningún compuesto fotoprotector, únicamente fármacos y solventes (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2025).

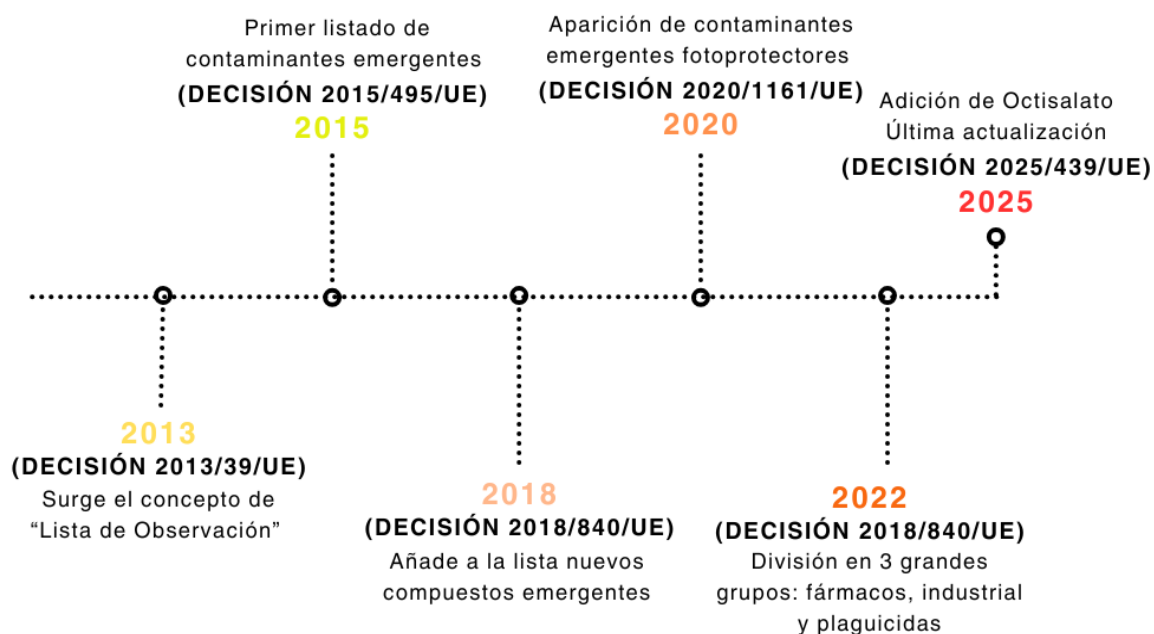


Figura 2.1 Línea cronológica de las Listas de Observación. Fuente: elaboración propia.

Por ende, tales directivas anteriormente mencionadas establecen criterios de calidad

que debe tener las aguas naturales en territorio nacional y europeo, buscando además de identificar los posibles contaminantes, evitar su vertido.

Es importante destacar que este estudio, además de revisar estudios contextualizados dentro de la normativa de la Unión Europea, también incluye bibliografías ambientadas en lo demás continentes y, por lo tanto, son regidas por otros marcos regulatorios. Visto que cada país contiene normativas y regulaciones únicas, no cabe al objeto de este estudio analizarlas por separado, aunque se reconoce que pueden variar considerablemente si comparadas a la normativa vigente de la UE.

2.4 Vinculación con objetivos de desarrollo sostenible

Frente al cambio del sistema productivo hacia una producción y consumo masivo de algunas naciones en las últimas décadas, sumado al deterioro ambiental y disparidad social, la Asamblea de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) se ve forzada a crear en 2015 y dentro de la Agenda 2030, una serie de objetivos a ser alcanzados para un desarrollo global sostenible que mantenga un equilibrio entre la esfera social, económica y ambiental.

Con la tentativa de conciliar la conservación del medio natural con las necesidades materiales de la población, sin comprometer los recursos de las generaciones futuras, se crean 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) divididos en 5 grupos principales: personas, planeta, alianzas, paz, y prosperidad. Los ODS son una respuesta a las principales inquietudes del mundo actual, como el aumento progresivo de la contaminación ambiental, pobreza extrema y sobreexplotación de recursos naturales, además de proporcionar continuidad a la iniciativa de los “Objetivos del Milenio” desarrollado al inicio del siglo XXI (Gómez Gil, 2018).

En el presente trabajo se refleja la determinación componentes de filtros solares en aguas naturales a partir de técnicas analíticas y, por lo tanto, puede ser vinculado a algunos de los ODS planteados en la Agenda 2030. Se destaca los objetivos 3, 6 y 14, que corresponden, respectivamente, a salud y bienestar, agua limpia y saneamiento y vida submarina (Figura 2.2).



Figura 2.2 Símbolos de la campaña de Objetivos de Desarrollo Sostenible. Fuente: adaptado de

“Objetivos del Desarrollo sostenible”, por Organización Mundial de Naciones Unidas, 2015.
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

Determinar la presencia de compuestos exógenos en el agua, como los filtros de protección UV, es un aspecto clave para garantizar la calidad y potabilidad del agua para el consumo humano y para la vida ecosistémica acuática, dado que su contaminación supone, por un lado, el deterioro de la calidad de vida poblacional y por otro, pérdidas de biodiversidad de especies.

3 JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

De acuerdo con la Asociación Española Contra el Cáncer, a nivel mundial son diagnosticados aproximadamente 1,5 millones de nuevos casos de cáncer de piel en la población y otros millones de casos referentes a las quemaduras solares, siendo esta una de las principales enfermedades del mundo moderno (Soria & Ángeles Moreno Fernández, 2022). Frente eso y al aumento de la concienciación social sobre la necesidad de protección dérmica contra la radiación solar, se observa una tendencia creciente del uso de los filtros solares como medida preventiva de enfermedades cutáneas.

El aumento del uso de cosméticos con componentes orgánicos o inorgánicos de protección solar supone, en consecuencia, una mayor deposición de estas sustancias exógenas y sintéticas a las masas de aguas naturales, dado que es el destino final de tales compuestos, justificando la necesidad e interés de realizar este estudio. Los flujos de entrada de estos contaminantes en el sistema hidrológico, tema que será abordado a lo largo de este trabajo, provienen principalmente del uso de filtros solares por usuarios y turistas en ríos, playas y balnearios, en periodos de alta temporada, así como, indirectamente, del ineficaz sistema de tratamiento de aguas urbanas o el uso agrícola del lodo contaminado (Rodríguez *et al.*, 2022).

Frente a eso, es imprescindible analizar la calidad del agua natural mediante técnicas adecuadas de determinación de contaminantes emergentes y, frente a las necesidades, proponer y redactar normativas referentes al límite de tales contaminantes en las masas de aguas naturales. A partir de eso, se plantea que las técnicas cromatográficas, como cromatografía de gases y cromatografía líquida, son indicadas para el análisis de contaminantes emergentes principalmente orgánicos en el agua, por lo que es el objeto principal de estudio de este trabajo. Los filtros

ultravioletas inorgánicos, por otro lado, son detectados mediante técnicas espectroscópicas.

Por otro lado, la preocupación con la calidad de masas de agua se relaciona directamente con el concepto de “Una sola salud”, también conocida como “One Health”, propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS), que vincula los tres tipos de salud: humana, ambiental y animal (OMS, 2023). A partir de la perspectiva “One Health” se percibe que la problemática relacionada a la presencia de contaminantes emergentes provenientes de filtros solares en aguas naturales no es únicamente de ámbito ambiental, sino que también afecta a la esfera humana y animal. A lo largo de este estudio, se explicará el impacto de los contaminantes en el ambiente marino, afectando directamente a la fauna y flora, además de las afecciones humanas a la potabilidad y uso del agua.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Preparación de muestra para análisis cromatográfico

Entre la muestra y el resultado de las mediciones mediante cromatografía hay una serie de pasos clave a tenerse en cuenta, visto que influyen directamente en la precisión, sensibilidad, velocidad de análisis, coste del procedimiento, eficacia de la técnica de análisis y el resultado final (Férez Melgarejo, 2014). Este proceso engloba desde el pretratamiento hasta el tratamiento de la muestra. La preparación de la muestra se realiza previamente al análisis cromatográfico, visto que busca adecuar la muestra al tipo de análisis químico elegido. La selección de los procedimientos varía según el estado que se encuentra la muestra, tipo de analito a determinar, su concentración, la naturaleza de la matriz y del analito. Partiendo de esa idea, en este presente estudio sobre la presencia de filtros solares en masas de agua, siempre se parte de una muestra en estado líquido que demanda tratamientos específicos según la naturaleza orgánica o inorgánica de los analitos.

En el pretratamiento (operación física) se suele someter la muestra de agua a un proceso de filtración, con la finalidad de retener posibles partículas en suspensión capturadas durante el muestreo, eliminando así la interferencia en análisis final de los analitos de interés. Por otro lado, posteriormente, se realiza tratamiento de la muestra que se caracteriza como una operación química que busca adecuar los analitos orgánicos e inorgánicos al método de análisis elegido. En el caso de una muestra de acuosa, comúnmente se aplica procesos de extracción líquido-líquido (LLE),

extracción en fase sólida (SPE) y microextracción en fase sólida (SPME) con el propósito de eliminar interferentes y garantizar la preconcentración del analito.

Resumidamente, la técnica de extracción líquido-líquido separa los analitos de interés de la muestra líquida, en el caso de este estudio el agua natural, mediante la utilización de un disolvente que debe ser inmisible con esta fase acuosa. Según la solubilidad, naturaleza y volatilidad del analito se elige con cual disolvente trabajar, desde que haya afinidad entre el analito y el disolvente y que de ninguna manera cambie las características del compuesto extraído; por lo general se utiliza disolventes con baja polaridad y orgánicos, considerando que los polares son capaces de mezclarse y por lo tanto no extraer el compuesto de interés (Lamarque A, 2008).

Se realiza el contacto entre la muestra y el disolvente, usualmente orgánico, de manera que el analito migra hacia la fase extractora (disolvente), debido a su capacidad solubilizar el compuesto del interés. Es importante destacar que el coeficiente de reparto (K) desarrolla un papel clave en este proceso, puesto que relaciona la solubilidad del analito entre ambas fases, la acuosa y el disolvente. En el presente estudio, esta relación se representa por el coeficiente entre la solubilidad del analito en el disolvente y en el agua, de manera que a mayor valor del coeficiente mayor es la solubilidad del analito en el disolvente y, por lo tanto, más eficiente es la extracción realizada. Además de eso, a fin de aumentar la efectividad extractiva, usualmente se realiza repetidos procesos de extracciones. Posteriormente, la fase extractora enriquecida de los compuestos de interés es secada y destilada o evaporada, garantizando la separación del soluto y posible reutilización del disolvente (Figura 4.1).

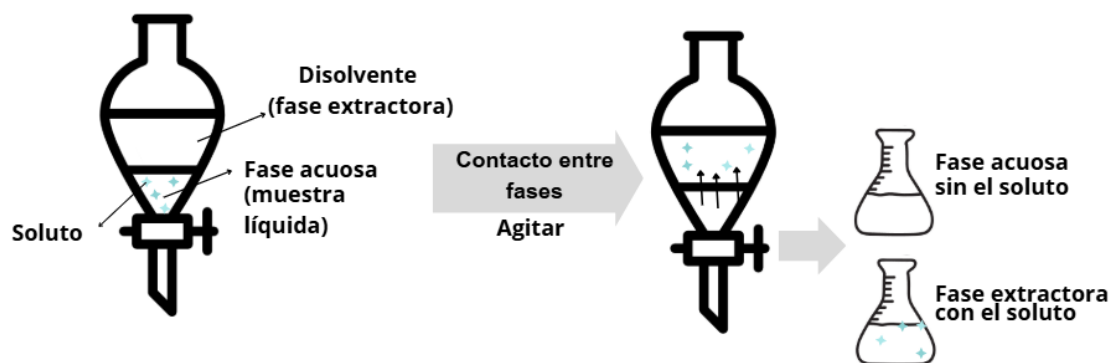


Figura 4.1 Proceso resumido de extracción líquido-líquido. Fuente: elaboración propia.

La técnica SPE, por otro lado, consiste en el paso continuo la muestra líquida por una fase sólida (cartucho) que retiene por afinidad los analitos de interés. Se elige la fase

sólida según la polaridad del analito, pudiendo ser sorbentes apolares, polares o intercambio iónico (que retienen compuestos cargados), teniendo en cuenta que los sorbentes retienen compuestos de similar polaridad (León González y Pérez Arribas, 2000). Como menciona Rodríguez (2015), la extracción se realiza mediante etapas de acondicionamiento de muestra, retención, lavado y por fin la elución. Una vez humidificada y acondicionada la fase sólida con un solvente orgánico, la muestra pasa por el cartucho que retiene las moléculas del analito según sus afinidades, de manera que los componentes son adsorbidos y por otro lado la matriz se eluye. En seguida, el cartucho es lavado con un solvente, con la finalidad de eliminar posibles interferentes o contaminantes, y por fin, mediante la aplicación de un solvente selectivo el analito es extraído de la fase sólida (Figura 4.2).

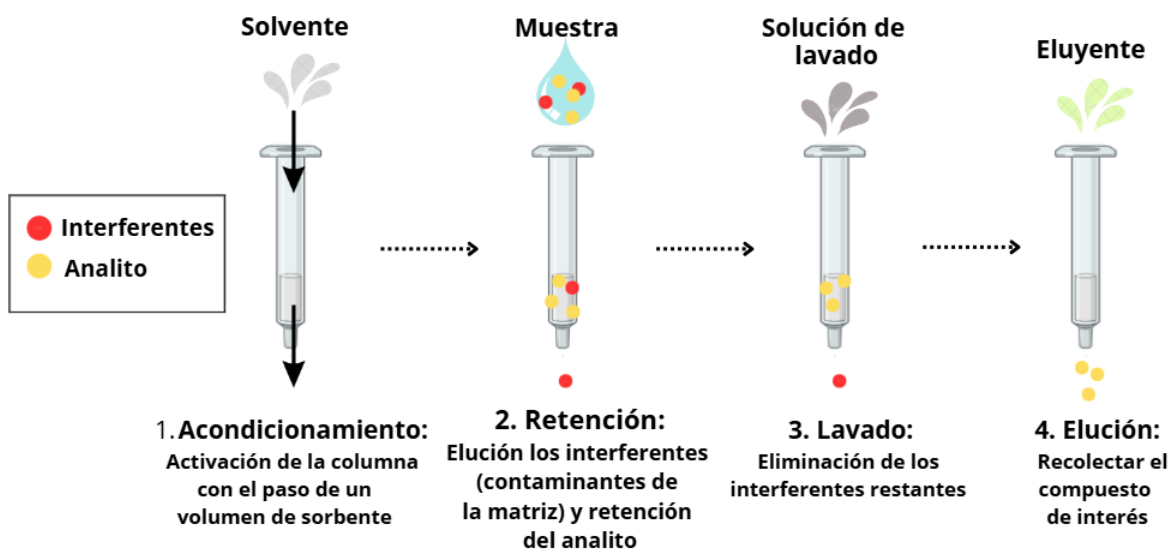


Figura 4.2 Esquema resumido de SPE. Fuente: elaboración propia.

Se deriva de la técnica de extracción en fase sólida la SPME, que, como diferencia, no demanda grandes volúmenes de muestra ni disolventes, es económicamente más viable, relativamente de simple ejecución, rápida, y se constituye de menos etapas (Ríos Acevedo, 2017). La SPME, ideada al final del siglo XX, se basa en la utilización de una jeringa recubierta por una fibra de sílice embebida en un sorbente, el cual es puesto en contacto con la muestra, como aparece representado en la figura 4.3 (Reyes-Garcés *et al*, 2018). Se han desarrollado tres maneras garantizar la migración del analito de la muestra hacia el sorbente; insertando la fibra en la muestra, con protección de membrana o utilizando el método de espacio de cabeza que, en esencia, los analitos pasan a la fase gaseosa y ocupan el espacio vacío del vitral,

también conocido como espacio de cabeza, descartando la necesidad de contactar directamente la fibra con la muestra y evitando una posible contaminación de la fibra con la matriz (Peñalver Hernando, 2002). Esta técnica es aplicada para compuestos orgánicos capaces de volatilizarse (volátiles o semivolátiles); y el sorbente elegido debe tener cierta afinidad con el soluto, como el divinilbenceno para semipolares o polares y polidimetilsiloxa (Reyes-Garcés *et al*, 2018).

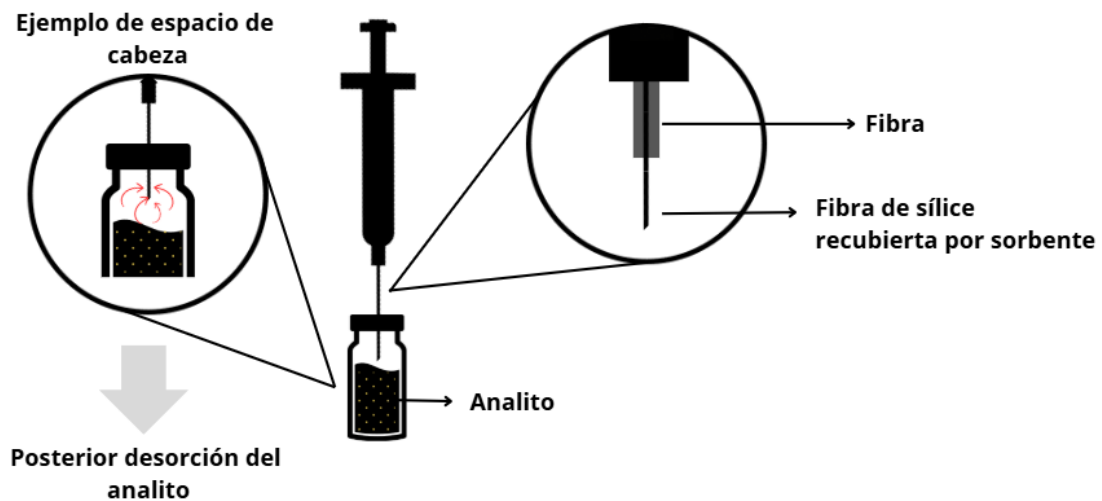


Figura 4.3 Esquema resumido de SPME. Fuente: elaboración propia.

En definitiva, en cuanto a los filtros solares, las técnicas de separación LLE, SPE, y SPME resultan útiles de los compuestos orgánicos fotoprotectores; sin embargo, para analitos inorgánicos en muestras de agua se suele adecuar la concentración mediante técnicas de LLE y SPE (aunque poco utilizada), que en general requieren poco tratamiento. Es cierto que, en el caso de los filtros inorgánicos con material nanoparticulado, específicamente el óxido de zinc y dióxido de titanio que son los compuestos usuales en las formulaciones cosméticas actuales, la técnica SPE no es la más adecuada para la preparación de muestra, dada la escasez de fibras capaces de retenerlos (Bejaoui Kefi *et al.*, 2022). Según Bejaoui Kefi *et al.* (2022), estos compuestos pueden actuar como sorbentes, hechos, por ejemplo, de dióxido de titanio, para retener otras sustancias y no para ser extraídos como un analito de interés.

Se suele emplear como alternativa la digestión ácida que, en una muestra ambiental acuosa, busca disolver los analitos de interés que pueden estar adheridos a partículas coloidales, que escaparon del proceso de filtrado, o disueltos en la muestra,

resultando en que el compuesto inorgánico esté en forma de iones (Pereira, 2010). Ese proceso se realiza mediante el contacto con ácidos, como el ácido nítrico o clorhídrico, y posteriormente calentada por microondas para garantizar la eficiencia de la técnica, así como la liberación de los iones (Pereira, 2010).

4.2 Técnicas cromatográficas

Según la “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC), la cromatografía es una técnica científica utilizada para la separación física de solutos de una muestra según su afinidad con la fase estacionaria y la fase móvil que se desplaza en una determinada dirección y sentido. Ambas fases se caracterizan por ser inmiscibles mutuamente y por presentar un intercambio repetitivo de analito entre sí. Los analitos de interés de separación serán arrastrados por la fase móvil a diferentes velocidades debido a la interacción con la fase estacionaria fija, de manera que cada compuesto llega al final del sistema en un periodo de tiempo específico y único, denominado tiempo de retención (Polo Díez, 2015).

4.2.1 Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía de gases (CG) se utiliza fundamentalmente para separar compuestos orgánicos y volátiles, de interés de una muestra compleja. En el caso de este estudio de filtros solares en aguas naturales, la cromatografía de gases sería la principal técnica utilizada para separación de filtros solares químicos (orgánicos) de las muestras de agua.

La fase móvil es el gas portador inerte, generalmente helio, que transporta los solutos a lo largo de la columna cromatográfica, conteniendo esta la fase estacionaria, que puede ser un sólido (cromatografía gas-sólido), o, más comúnmente, un líquido no volátil (cromatografía gas-líquido). Un cromatógrafo contiene, de manera general, cuatro componentes principales: el sistema de inyección de muestra, el gas portador, la columna cromatográfica y el detector a la salida del sistema, como se ha ilustrado en la Figura 4.4.

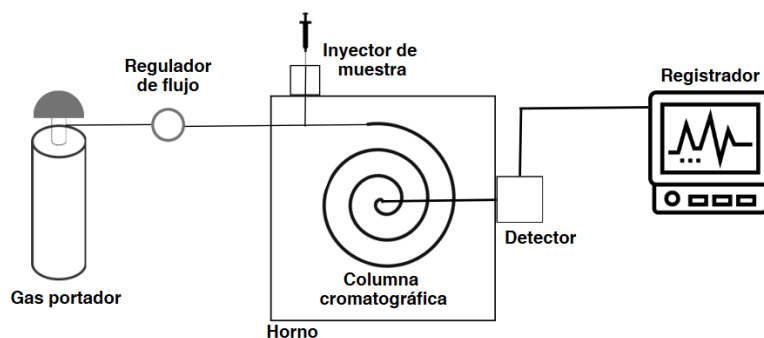


Figura 4.4 Esquema simplificado de un cromatógrafo de gases. Fuente: elaboración propia.

Inicialmente, la muestra es introducida en el sistema de inyección, que garantiza que la muestra sea vaporizada en la cámara de vaporización. La conversión de la muestra líquida en gaseosa, por aumento de temperatura, es esencial para su difusión en el gas portador, permitiendo el paso por la columna cromatográfica. La fase estacionaria, por otro lado, está fijada en la columna cromatográfica, siendo las que comúnmente se utilizan para cromatografía de gases las columnas capilares, más eficaces que las empaquetadas (Amorim, 2019). La separación de los compuestos de interés se debe a las interacciones de estos con la fase estacionaria, ya que el gas portador es cromatográficamente inerte, de manera que la fase estacionaria debe tener polaridad semejante a la de los analitos objeto de estudio. La fase móvil arrastra por la columna el gas previamente vaporizado y, según la afinidad del analito con la fase estacionaria, es retenido o transportado. Los compuestos apolares interactúan de manera débil con la columna, por lo que su orden de elución suele corresponderse con su punto de ebullición, ya que todo el proceso de elución ocurre dentro de un horno cromatográfico, que garantiza el control de la temperatura en el sistema (Gutiérrez & Droguet, 2002).

Una vez completado todo el trayecto de la columna cromatográfica, los analitos salen del sistema pasando por el detector que permite el análisis cuantitativo de las sustancias. La elección del detector dependerá de los analitos de interés en la muestra, como los detectores de conductividad térmica, nitrógeno y fósforo (NPD), captura electrónica (ECD), o de ionización de llama (FID), ampliamente utilizado en cromatografía de gases para compuestos orgánicos (Sierra, *et al.*, 2008).

El resultado gráfico del análisis cromatográfico se denomina cromatograma, teniendo en el eje de las abscisas la variable tiempo y en las ordenadas la señal obtenida por el detector. El cromatograma ofrece información sobre el orden de elución de los

compuestos y la respuesta generada por el detector en forma de señal eléctrica, que es siempre proporcional a la cantidad de sustancia. Por lo tanto, el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta el pico cromatográfico es conocido como tiempo de retención e indica la velocidad en que se separa el analito de los demás componentes de la muestra. El pico cromatográfico y su área son únicos para cada analito, lo que permite compararlo con patrones conocidos y determinar su concentración; sin embargo, factores como el ensanchamiento de las bandas en el cromatograma o la aparición de colas en los picos resultan en una baja resolución cromatográfica, comprometiendo el análisis cuantitativo del analito.

4.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y ultra alta resolución (UHPLC)

La utilización de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) surge a los principios de la década de 70, partir de la necesidad de aumentar la velocidad del intercambio de las moléculas del soluto entre las fases móvil y estacionaria (Abdu Hussen, 2022). La HPLC sigue el mismo principio de la cromatografía anteriormente mencionada, sin embargo, se diferencia de la CG es la naturaleza de la fase móvil, que es un líquido impulsado a alta presión capaz de solubilizar la muestra; la fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido inmovilizado (Gismera García & Quintana Mani, 2014).

Los componentes básicos de un cromatógrafo de líquidos son: una fase móvil conectada a una bomba de alta presión, el inyector, la columna cromatográfica y el detector, observados en la figura 4.5, por otro lado, de instrumentación opcional se destaca el inyector de muestra automático, el colector de desechos y el uso de horno termoestabilizado para control térmico del proceso. En casos prácticos, se suele añadir una pre-columna a la columna cromatográfica, para evitar su deterioro por impurezas y aumentando su vida útil visto que es un aparato de alto valor agregado (García de Marina Bayo & Yusá Marco, 2016).

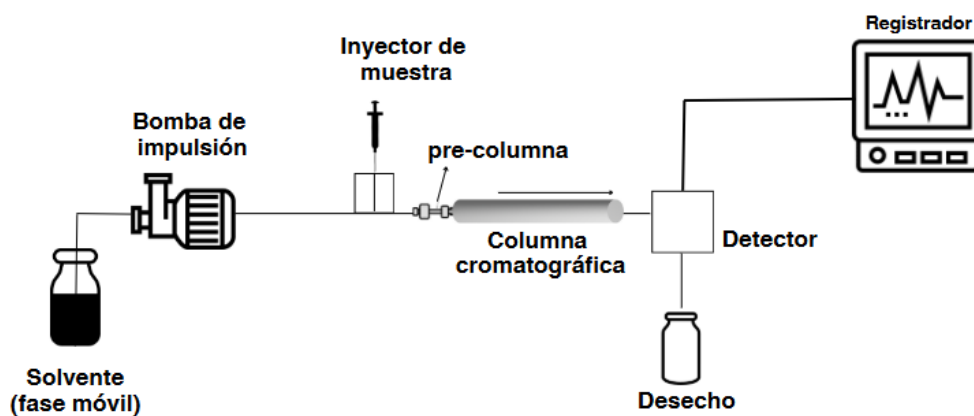


Figura 4.5 Esquema simplificado de un cromatógrafo de líquidos. Fuente: elaboración propia.

La fase móvil puede ser suministrada de manera isocrática, es decir, manteniéndose con igual composición a lo largo del análisis, o en gradiente con composición variante. Una vez impulsada la fase móvil, se inyectan varios microlitros de la muestra para que ambas pasen por la columna cromatográfica de pequeña porosidad, justificando la necesidad de propulsión de la fase móvil a alta presión. Dependiendo del diámetro de esta, la columna se clasifica en distintos tipos (de mayor a menor diámetro): preparativa, semipreparativa, analítica o microcolumna (Gismera García & Quintana Mani, 2014).

La elección del detector varía según las características de los analitos de estudio, existiendo detectores de tipo el espectrofotométrico, espectrofluorimétrico, electroquímico, refractométrico, o el espectrómetro de masas. De acuerdo con Sierra, Pérez y Morante (2008), el más común es el detector espectrofotométrico, por su buena sensibilidad y medición de absorbancia en ultravioleta y espectro visible. Sin embargo, para el análisis de residuos de contaminantes a bajas concentraciones, se suele utilizar la detección por espectrometría de masas, que es mucho más sensible. Esta técnica, si bien ejecutada genera resultados de alta resolución con una eficiente separación de los analitos de interés. La HPLC es una de las técnicas utilizadas para la determinación y separación de filtros solares orgánicos no volátiles e inestables térmicamente en aguas naturales (Férez Melgarejo, 2014). Para los filtros solares inorgánicos, principalmente con presencia de iones, se utiliza como alternativa la cromatografía iónica, en la que los iones de la muestra se interaccionan con la columna cromatográfica con cargas opuestas, o la técnica de separación por plasma acoplado inductivamente.

La cromatografía líquida de ultra alta resolución, por otro lado, es una técnica

recientemente desarrollada (principios del siglo XXI) y sigue los mismos fundamentos de la HPLC, por lo que se considera una HPLC modificada (Benkeblia, 2023). Su clave diferenciación se da en la eficiencia separativa de los compuestos, así como la rápida velocidad de análisis, que se deriva del tamaño de partícula de la columna cromatográfica inferior a 2 μm , que configura una mayor área superficial para contacto entre analito y columna, facilitando la separación (Taleuzzaman *et al.*, 2015). Sumando a estas ventajas, se destaca la necesidad de introducción de pequeños volúmenes de muestra

Las aplicaciones de la HPLC son diversas, variando desde fármacos, pesticidas y cosméticos, incluidos los filtros solares. Los analitos analizados son mayoritariamente orgánicos dado que más fácilmente interaccionan con las fases móviles más utilizadas (agua o solventes orgánicos) y con las columnas cromatográficas, típicamente la C8 o C18 en fase reversa (Taleuzzaman *et al.*, 2015). Por otro lado, los compuestos de protección UV inorgánicos, debido a su naturaleza química iónica y polar, no interaccionan adecuadamente con las fases móviles y estacionarias de la UHPLC, impidiendo la separación completa de los analitos de interés.

4.3 Espectrometría de masas

La combinación de técnicas de cromatografía y espectrometría de masas proporciona cuantificación y confirmación de identidad de los compuestos presentes en una muestra, en el caso de este trabajo, de una muestra de aguas naturales. Los componentes principales del espectrómetro de masas (representado en la figura 4.6) son: un sistema de introducción de muestra, la fuente de ionización, el analizador de masas y por fin el detector (Caballero & García, 2020).

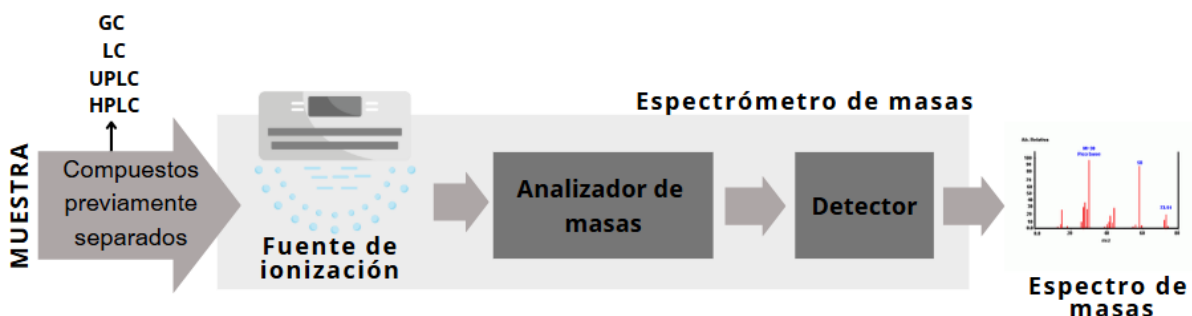


Figura 4.6 Esquema simplificado de espectrómetro de masas. Elaboración propia.

El fundamento de la espectrometría de masas se basa en ionizar positiva o negativamente las moléculas de la muestra. La fuente y magnitud de ionización es

elegida según la polaridad de los componentes, usualmente se utiliza el ESI (ionización por electrospray) para compuestos orgánicos de moderada o alta polaridad en muestras líquidas; y el EI (Ionización por impacto electrónico) para muestras gaseosas con moléculas pequeñas (Academic & Institutional Research, 2016 & Cynthia Fernández-Lainez *et al.*, 2009). Una vez cargados, los iones son separados en el analizador de masas en función de su relación masa-carga (m/z), posteriormente el detector registra y amplifica la señal de los iones cargados (Cynthia Fernández-Lainez *et al.*, 2009). La respuesta gráfica, el espectro de masas, dada por el detector se representa por la relación masa/carga en el eje de las abscisas y en las ordenadas la abundancia relativa, referente a la frecuencia de colisión (Caballero & García, 2020). Esta técnica resulta de extrema utilidad en la identificación de compuestos de filtros solares orgánicos e inorgánicos en muestras de agua debido a su elevada sensibilidad y capacidad de diferenciación de estructura química entre sustancias cosméticas en cantidad traza, y puede estar acoplado a un cromatógrafo líquido o gases, comúnmente para analitos orgánicos, o ICP (Plasma acoplado inductivamente), para inorgánicos.

Cabe mencionar la espectrometría en masas tándem (MS/MS), una tecnología frecuentemente empleada en los estudios de cuantificación de analitos. La técnica implica en la adición de un segundo detector a la espectrometría en masa. Resumidamente, los fragmentos inicialmente ionizados pasan por el analizador en función de la relación carga-masa y un primer detector; luego son fragmentados al pasaren por una celda de colisión y detectados nuevamente por otro detector (Cynthia Fernández-Lainez *et al.*, 2009). Los fragmentos son únicos para cada compuesto, lo que permite identificarlos precisa y simultáneamente en la muestra, como una “huella dactilar” que da la identidad de cada compuesto.

5 METODOLOGÍA

Este trabajo parte de una revisión bibliográfica que tiene como principio recopilar, seleccionar, sintetizar, y finalmente analizar críticamente la información en literaturas preexistentes que se adecúen a la temática abordada (Prodanov & De Freitas, 2013). Para su elaboración, como herramienta principal de búsqueda de información, fueron utilizados libros físicos, digitales y artículos científicos de prestigio académico en los idiomas español, portugués y, principalmente, inglés. Tales materiales de apoyo fueron encontrados en plataformas y bases de datos como Google Scholar,

ScienceDirect, Scopus y Scielo (en menor proporción).

Una vez realizada la elección de la temática abordada en este trabajo, se busca en las bases de datos mencionadas los artículos científicos que se adecúen al tema, utilizando palabras clave adecuadas y partiendo de criterios de selección y exclusión de documentos. Inicialmente, la búsqueda fue realizada según la existencia de palabras claves como “chromatography”, “water samples” y “UV filters” en el título y resumen de las obras. Las publicaciones son filtradas preferencialmente entre los años 2015-2025; no obstante, algunas referencias abordadas en la discusión con fecha anterior a 2015, como Giokas *et al.* (2004), Poiger *et al.* (2004), Azevedo da Silva & Collins (2011) y Tashiro & Kameda (2013) fueron incluidas en el trabajo debido a su relevancia, y destacada aportación informativa. Como manera de restringir la búsqueda a artículos más específicos y estrictamente relacionados con la temática, se utiliza el operador booleano “AND” combinado con las palabras clave para encontrar bibliografías convenientes.

Por otro lado, se excluyen documentos que no se relacionen con la determinación de compuestos de protección UV en muestras de aguas cuantificados por técnicas cromatográficas y con fecha de publicación previa a 2015, partiendo de la idea de abordar, siempre que sea posible, metodologías y perspectivas actuales. Para el apartado de discusión de las principales técnicas, se excluyen también documentos que hagan referencia a compuestos de filtros solares asociadas exclusivamente a muestras no líquidas, como en sedimentos u organismos, y que su determinación no resulte ser mediante cromatografía o cromatografía acoplada a espectrometría de masas y referente a masas de agua artificiales, como estudios realizados en piscinas. En el diagrama representado en la Figura 6.1 se ejemplifica la metodología utilizada para la selección de bibliografía en las bases de datos Google Scholar y ScienceDirect, utilizando la sintaxis: chromatography AND “water sample” AND “UV filter”. En este caso, es importante destacar la utilización del símbolo (“”) para referirse a expresiones técnicas que por separado no tendrían el mismo significado propuesto. En Google Scholar, introduciendo la sintaxis anteriormente mencionada, se encuentran 691 publicaciones, de las cuales 493 corresponden a la fecha de publicación dentro de los últimos diez años. Por otro lado, el mismo procedimiento fue realizado utilizando en la base de datos Scopus, en el que se obtuvo 136 resultados, siendo aproximadamente 60 % de los resultados publicados posteriormente a 2014. En ambos casos se filtran las referencias encontradas por artículos que sean de libre

acceso o incluidos en la suscripción de la Universidad de Jaén, para facilitar la consulta, y, posteriormente se eliminan los documentos duplicados en las bases de datos.



Figura 5 Diagrama de selección de publicaciones de referencia. Fuente: elaboración propia.

Además de usar las bases de datos mencionadas, se consultaron algunos artículos citados en cada referencia seleccionada, como información adicional complementaria. Para localizar las normas y directivas fue utilizada la plataforma oficial de la Unión Europea EUR-Lex, que recopila y dispone abiertamente a los usuarios los documentos jurídicos en 24 idiomas; y la página del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Posterior a la selección de la bibliografía de referencia se procede al análisis, interpretación y discusión de los datos; y resultados obtenidos.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de las principales técnicas de determinación

El aumento de la preocupación de la calidad de las aguas naturales sumado a los avances tecnológicos y modernización de las técnicas de detección de compuestos conlleva a una infinidad de posibles métodos de determinación de filtros UV en muestras acuosas, en este caso, aguas naturales. Sin embargo, cada método presenta una serie de ventajas y limitaciones que demandan estudios e

investigaciones por parte de la comunidad científica para la decisión final del procedimiento de detección a ser utilizado. En este apartado se pretende realizar un análisis comparativo de las principales técnicas de determinación encontradas en la bibliografía de referencia siguiendo la metodología descrita previamente en el apartado 5 de este trabajo.

Los resultados obtenidos a partir de una búsqueda exhaustiva de bibliografía referente a las técnicas de determinación de los compuestos objeto de este estudio han sido recopilados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Recopilación de métodos analíticos para la determinación de filtros solares en aguas naturales. Fuente: elaboración propia.

Tipo de Muestra acuosa	Análitos	Preparación de muestra ^a	Técnica cromatográfica, ng/L	Límites de cuantificación, ng/L	Inconvenientes mencionados	Referencia bibliográfica
Agua marina y residual de duchas	3 filtros UVB + 1 filtro UVA	Ajuste de pH (acidificación), SPE con sorbente C ₁₈	GC-MS, LC-PDA	0,7 - 1,4 (GC) 8 - 24 (LC)	Separación incompleta, reducción de eficiencia de extracción (pH<2),	Giokas <i>et al.</i> (2004)
Agua fluvial	1 filtro UVA + 3 UVB + 1 filtro UVA/UVB	SPE	GC-MS	LOD: <2 - 125	Contaminación de fondo del laboratorio	Poiger <i>et al.</i> (2004)
Agua fluvial, marina y de plantas de tratamiento	9 filtros UV	SPE cartucho Oasis HLB	LC-MS/MS	LOD: 7 - 46	Adsorción de sustancias hidrofóbicas a materiales de plástico/vidrio. Efecto matriz.	Rodil <i>et al.</i> (2008)
Agua fluvial, residuales, subterráneas	Revisión de >56 compuestos (9 filtros UV)	SPE, SPME, LPME	UHPLC-MS/MS	0,08 - 3,19 LOD: 0,03 - 20	-	Azevedo da Silva & Collins (2011)
Agua marina y fluvial	18 compuestos (8 filtros UV)	SPE cartucho Discovery DSC-18LT y PH	GC-MS	LOD: 0,1 - 3	Contaminación de fondo del laboratorio	Tashiro & Kameda (2013)

Agua fluvial y agua de planta de tratamiento	1 filtro UVA/UVB + 3 filtros UVB	SPE Cartucho Strata X	GC-MS/MS	10 - 100	Necesidad de optimización	da Silva <i>et al.</i> (2013)
Agua fluvial, tratada y subterránea	3 filtros UVB + 1 filtro UVA/UVB	Ajuste de pH (acidificación), SPE con sorbente polimérico	GC-MS/MS	LOD: 7,1 - 23,5	Contaminación de fondo del laboratorio, limitación en la detección de compuestos	da Silva <i>et al.</i> (2015)
Agua marina	4 filtros UV (2 UVB)	LLE	GC-MS	0,27 - 0,5 LOD: 0,08 - 0,15	Variabilidad de recuperación de analitos y posible fotodegradación	Sankoda <i>et al.</i> (2015)
Agua marina	8 filtros UV	Ajuste de pH (acidificación), filtrado SPE con sorbente polimérico	UHPLC-PDA	3,1 - 9,3	-	Sánchez Rodríguez <i>et al.</i> (2015)
Agua marina, fluvial, de spa, piscina y parque acuático	3 filtros UVA + 9 UVB + 1 filtro UVA/UVB	SPME	GC-MS/MS	LOD: 0,068 - 12	SPE: demanda grandes volúmenes de muestra	Vila <i>et al.</i> (2016)
Agua fluvial y de estación de tratamiento de agua	8 filtros UV	Ajuste de pH (acidificación), SPE con sorbente C ₁₈	GC-MS	5,25 - 9,76 LOD: 1,43 - 4,21	-	Ekpegher <i>et al.</i> (2016)
Agua de estuario	35 compuestos (11 filtros UV)	SPE cartucho Oasis HLB	GC-MS	LOD: 0,1 - 3	-	Allinson <i>et al.</i> (2018)
Agua fluvial	12 filtros UVA	SPE cartucho Oasis HLB	GC-MS	LOD: 0,45 - 2,43	-	Tang <i>et al.</i> (2018)
Agua marina	24 compuestos (13 filtros UV)	Ajuste de pH (acidificación), SPE cartucho Oasis HLB	LC-MS/MS	0,30 - 20 LOD: 0,10 - 6,10	-	Mitchell <i>et al.</i> (2019)
Agua de estuario	37 compuestos (4	DLLME	GC-MS	0,01 - 2,5 ng/mL LOD: 0,005	-	Cunha <i>et al.</i> (2022)

	filtros UV)			- 2,5 ng/mL		
Agua marina	14 filtros UV	SPE cartucho PLRP-s	HPLC-MS/MS	0,97 – 5,69 LOD: 0,29 - 1,71	-	Ferdaws Fenni <i>et al.</i> (2022)
Agua marina	21 compuestos (5 filtros)	SPE cartucho Oasis HLB	LC-MS/MS	0,012 - 0,076 LOD: 0,004 - 0,023	-	Mozas-Blanco <i>et al.</i> (2023)
Agua marina	1 filtro UVA + 2 filtros UVB + 1 filtro UVA/UVB	LLE, digestión ácida, Ajuste de pH (acidificación)	UHPLC-MS (orgánicos), ICP-MS (inorgánicos)	0,52 - 0,70 (UHPLC)	Posible interferencia salina en ICP	Thallinger <i>et al.</i> (2023)

^a Abreviaturas: **CE** Electroforesis capilar; **DLLME** Microextracción dispersiva líquido-líquido; **ICP** Plasma acoplado inductivamente; **LPME** Microextracción en fase líquida; **LOD**: Límite de detección; **MS/MS** Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas en Tándem; **PDA** Detector de Arrastre de Diodo; **UHPLC** Cromatografía Líquida de Ultra Alto Rendimiento.

Es cierto que la elección de una técnica de preparación o detección de analitos en una muestra se realiza teniendo en cuenta parámetros como su naturaleza, características fisicoquímicas, estado físico y sus ventajas e inconvenientes (Azevedo da Silva & Collins, 2011). De los artículos seleccionados, se observa que la técnica SPE separación de compuestos y la CG-MS para detección y cuantificación de analitos son las más utilizadas; aproximadamente 77% utilizan la SPE, seguido de 12 % para la LLE y SPME, y el restante utilizan DLLME, LPME o digestión ácida.

De acuerdo con la revisión realizada por Ramos *et al.* (2015) la técnica de preparación de muestra SPE es ampliamente utilizada para muestras de agua marina, de río y subterránea, visto que retiene analitos orgánicos y tiene un porcentaje de recuperación de los analitos de interés superior al 60 %. Por otro lado, su principal inconveniente es la necesidad de utilización de grandes volúmenes de muestra para alcanzar la adecuada concentración de los compuestos de interés. Algunos autores acidifican la muestra a un pH de 3 con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico previamente a la SPE (Giokas *et al.*, 2004; Sánchez Rodríguez *et al.*, 2015; da Silva *et al.*, 2015; Ekpeghere *et al.*, 2016; Mitchelmore *et al.*, 2019 & Thallinger *et al.*, 2023). Se identifica que adecuar la muestra a este pH garantiza la mejor recuperación de analito posible en sorbentes poliméricos (da Silva *et al.*, 2013), mientras que Giokas *et al.* (2004) percibe que a pH inferiores a 2 se reduce considerablemente la eficiencia de

extracción de analito en sorbentes de C_{18} por alteración del material. Por otro lado, la adición de un pequeño volumen de metanol a la muestra previene el taponamiento de cartuchos (Sánchez Rodríguez *et al.*, 2015). Los cartuchos poliméricos (polímero sintético orgánico), como el Oasis HLB, Strata X y PLRP-s, así como el sorbente de C_{18} han sido frecuentemente utilizados. Se emplea el cartucho C_{18} cuando se desea retener filtros UV no polares o ligeramente polares, el Oasis HLB para una amplia gama de compuestos UV (polaridad alta, baja e intermedia) y el Strata X para analitos no polares (Giokas *et al.*, 2004; & da Silva *et al.*, 2013; Mitchelmore *et al.*, 2019).

La filtración de las muestras con filtros de porosidad entre 0,45-0,7 μ m previamente a la extracción también fueron frecuentes en gran parte de los estudios para eliminar posibles partículas en suspensión; específicamente el estudio de Ferdaws Fenni *et al.* (2022) utilizan dos tipos de filtros: de membrana de nailon y fibra de vidrio.

Vila *et al.* (2016) y Azevedo da Silva & Collins (2011) mencionan la utilización de SPME para extracción de compuestos orgánicos de protección UV debido a su baja necesidad de uso de solventes y por la posibilidad de acoplarla a HPLC, UHPLC o GC. De acuerdo con Vila *et al.* (2016), como parte del procedimiento de optimización de las técnicas analíticas utilizadas fue necesario desarrollar una prueba inicial con tres fibras distintas, PA (poliacrilato), PDMS/DVB (polidimetilsiloxano-divinilbenceno) y DVB/CAR/PDMS (divinilbenceno-carboxeno-polidimetilsiloxano), para determinar la más adecuada al estudio. La fibra de poliacrilato presentó los mejores porcentajes de extracción de gran parte de los analitos, lo que sugiere que tales compuestos presentan polaridad similar a la fibra (polar). La fibra PDMS es utilizada en la extracción de componentes de la muestra que específicamente apolares o de baja polaridad (Azevedo da Silva & Collins 2011).

El único estudio que menciona la extracción de filtros UV inorgánicos es Thallinger *et al.* (2023) utilizando la técnica de digestión ácida para el TiO_2 , que busca disolverlo y posteriormente cuantificar la concentración de titanio en la muestra marina mediante un ICP-MS.

La LLE también es una alternativa de técnica extractiva de compuestos orgánicos de baja polaridad o no polares mediante solventes no polares como el hexano, aunque ha sido escasamente utilizada en los artículos consultados. Técnicas como la DLLME y LPME fueron utilizadas en estudios puntuales y con baja frecuencia, lo que sugiere, por un lado, la mayor preferencia por otras técnicas extractivas para muestras complejas, o la inexistencia o poco estudio de estas técnicas para el análisis de

contaminantes UV en aguas naturales.

Algunos inconvenientes en común fueron identificados en los artículos de Poiger *et al.* (2004), Rodil *et al.* (2008), Tashiro & Kameda (2013) y da Silva *et al.* (2015) respecto a la susceptibilidad de contaminación de las muestras por sustancias externas al sistema. Esto hace necesario una manipulación cuidadosa durante la etapa de preparación de la muestra, y también durante la etapa de análisis. Por ejemplo, al trabajar con compuestos lipofílicos, como algunos filtros solares orgánicos, tornase susceptible la contaminación de la muestra con sustancias indeseadas en el laboratorio o su adsorción en la superficie de vidrios o materiales menos polares (Poiger *et al.*, 2004). Con la finalidad de minimizar las contaminaciones, los equipos fueron cuidadosamente limpiados entre cada medición y priorizan la utilización de productos químicos sellados; a pesar de todos estos cuidados exhaustivos, no se pudo evitar la contaminación del blanco. El enjuague de los materiales y someterlos a vacío también fue una solución empleada (Rodil *et al.*, 2008). Compuestos como UV-328 y EHMC (2-etilhexil-2-propenoato de 2-etilhexilo), fueron detectados en pequeñas cantidades en el blanco, lo que sugiere que provienen de partículas del suelo de los propios laboratorios (Poiger *et al.*, 2004; Tashiro & Kameda, 2013).

El efecto matriz destacado por Rodil *et al.* (2008) afectó principalmente al compuesto PDT (ácido sulfónico aromático) del grupo de ácidos sulfónicos aromáticos, que tuvo su señal suprimida en las muestras de agua marina y provenientes de la planta de tratamiento de agua. Las sales presentes en ambas muestras fueron los principales agentes responsables por el efecto de interferencia, que fue rápidamente corregido con el método de adición de un estándar.

Sankoda *et al.* (2015), a lo largo de su estudio con muestras marinas, observan la necesidad de realizar un procedimiento experimental adicional que pueda evaluar la fotodegradabilidad del compuesto EHS, dado que los tratamientos de muestra y las técnicas cromatográficas por si solas no son capaces de ofrecer tal información, exclusivamente separan, detectan y cuantifican los compuestos de interés en una muestra.

Con respecto a las técnicas de detección de compuestos fotoprotectores, la CG-MS es la más frecuentemente utilizada (31,6%); seguida por la CG con espectrometría de masas en tándem (21,1%), la LC-MS/MS (15,8%) y los porcentajes restantes distribuidos entre UHPLC, HPLC, LC o ICP acoplados a distintos tipos de detectores (MS, MS/MS o PDA). La cromatografía gaseosa fue utilizada en múltiples matrices de

agua: fluvial, marina, de plantas de tratamiento o estuarios, dado que son muestras complejas que contienen una variedad de filtros UV orgánicos.

En 2004, Giokas *et al.* (2004) conduce unos primeros estudios sobre la eficacia de los procedimientos de análisis de compuestos de protección solar en muestras ambientales, comparando dos conocidas técnicas: LC-UV frente la GC-MS. Sus resultados concluyen que la GC-MS alcanza niveles de sensibilidad más bajos, ideales para la detección de compuestos traza. A pesar de eso, la cromatografía líquida resultó ser más rápida y versátil por su mayor aplicabilidad de distintos analitos. Durante el procedimiento cromatográfico líquido, se observa la ineficiencia de separación entre dos componentes, el Eusolex 9020 y Eusolex 2292, que fue solucionada por la sustitución de uso de detectores ultravioleta visible simples por detectores PDA.

Vila *et al.* (2016) destacan la necesidad de implementar procesos de optimización del procedimiento analítico para alcanzar una buena separación de los filtros orgánicos UV de interés, mediante el estudio del tipo de recubrimiento que se utilizará en la fibra para SPME mencionado anteriormente, así como un cuidado especial a los intervalos de temperatura del horno del cromatógrafo de gases, que varían entre 100-290°C. El gas portador utilizado en todas las cromatografías gaseosas fue el Helio con pureza de 99,999%.

Para la cuantificación de compuestos inorgánicos se utilizan el ICP-MS. Dado que la muestra marina contenía altas concentraciones de sales, los autores proponen reducir a un 2,4% la salinidad para evitar alteraciones en la ionización de los analitos durante la detección y cuantificación por ICP-MS (Thallinger *et al.*, 2023).

La UHPLC fue abordada en la revisión de Azevedo da Silva & Collins (2011) y se destaca por su reducido tiempo de cuantificación de compuestos y apreciable resolución de picos cromatográficos. Asimismo, fue utilizada en la experimentación de Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) y Thallinger *et al.* (2023), aunque acoplada a distintos detectores.

Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) utilizan la UHPLC para detectar ocho filtros UV orgánicos en muestras de agua marina. Respeto al uso de detectores, diferente al posicionamiento de otros autores, el estudio descarta la necesidad de utilizar detectores sofisticados como los de espectrometría de masas, dado que la muestra en cuestión era considerablemente limpia; obteniendo bajos límites de cuantificación con una alternativa de menor complejidad y coste como el PDA.

Mozas-Blanco *et al.* (2023) optan por utilizar la LC-MS/MS para el análisis cuantitativo de una muestra compleja de 20 compuestos químicos de diversas familias en aguas marinas, incluyendo los filtros UV como el OC, BP1-4, UV-234 y UV329 (familia de benotriazoles). La fuente ionización empleada en el estudio fue la ESI en positivo y negativo, lo que sugiere un intento de adecuación de los analitos al método de cuantificación debido a sus distintas características químicas.

El estudio de da Silva *et al.* (2015) en muestras de agua fluvial, subterránea y agua tratada también utiliza la MS/MS, sin embargo, mediante un espectrómetro de trampa iónica (Saturn 2000 Ion Trap Mass Spectrometer), en que los iones son capturados, fragmentados y posteriormente analizados por el detector para obtener información sobre la estructura del compuesto de interés.

No se observa ningún patrón entre el tipo de muestra analizada, ya sea agua marina, fluvial o de estuarios, con el tipo de técnica cromatográfica empleada para identificación y cuantificación de compuestos de protección UV. Sin embargo, es posible concluir que en términos generales que los autores utilizan tratamientos de muestras similares, principalmente el ajuste de pH y filtrado del material particulado en suspensión o impurezas, dado que la muestra proviene matrices ambientales susceptibles a interferentes en el análisis.

A pesar de que los artículos de referencia analizados tengan un gran margen temporal de publicación, que varían de 2004 hasta 2023 (aunque siempre haya preferencia por publicaciones recientes), se observa una escasa mención a los filtros solares inorgánicos y su detección en aguas naturales. Se entiende que parte se debe a la escasa comercialización si comparado a filtros orgánicos de protección UV, que son ampliamente usados en las formulaciones de cremas solares.

6.2 Ocurrencia y distribución de filtros UV en aguas naturales

Los compuestos de protección UV encontrados en masas hídricas no tienen una única vía de entrada en el sistema acuático, sino que son incorporados a partir de los más variados orígenes y con implicaciones únicas. Couselo-Rodríguez *et al.* (2022) y Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) coinciden en afirmar que el principal y más conocido aporte directo al medio ambiente proviene de los productos cosméticos de uso tópico que son lavados y arrastrados de la piel a partir de actividades recreativas acuáticas o baños directamente en ríos, mares, balnearios y piscinas, acción que es acentuada por la presencia constante de turistas. Las cifras de visitantes nativos a las playas del

litoral español, en 2018, superaron los 20 millones de turistas, sin agregarle a este valor los millones de turistas extranjeros (Instituto Nacional de Estadística, 2018), una cifra significativa que impacta directamente en el aumento de la susceptibilidad de aporte de filtros UV a aguas marinas.

Desde otra perspectiva, parte de su incorporación al medio también se debe a la ineficiente capacidad depurativa de las plantas de tratamientos de aguas residuales, que, aunque pasado por el tratamiento primario, secundario y terciario, no elimina completamente los compuestos fotoprotectores del agua (Couselo-Rodríguez *et al.*, 2022), teniendo como destino final ríos y mares. En ese sentido, el estudio de da Silva *et al.* (2015) compara muestras de agua recogidas antes, durante y tras pasar por el tratamiento del agua e identifica la presencia de BP-3 (benzofenona-3) en niveles significativamente iguales en cada etapa del tratamiento, lo que evidencia la limitada capacidad de remoción del contaminante. Aquellos compuestos con lipoficidad alta, es decir, con un coeficiente de partición octanol-agua superior a cinco, tienden a acumularse en los lodos (subproducto de la depuración), que posteriormente pueden ser valorizados como fertilizante agrícola o producción energética (Gago-Ferrero, Díaz-Cruz y Barceló, 2011). El uso del lodo contaminado en el ámbito agrícola contribuye al deterioro de la calidad del agua de los acuíferos, si es infiltrado en el suelo. Los residuos líquidos o sólidos generados en las propias fábricas de filtros solares, si no son gestionados correctamente, y los lixiviados contaminados de vertederos, frente a una ineficaz impermeabilización o sistema de drenaje de los vasos, también son considerados posibles vías de contaminación de las aguas, visto que tienen poder contaminante en aguas superficiales y acuíferos por sus desagües o infiltración en el suelo (Couselo-Rodríguez *et al.*, 2022). La representación esquemática de las rutas de acceso de contaminantes en el medio acuático se presenta en la figura 6.1.

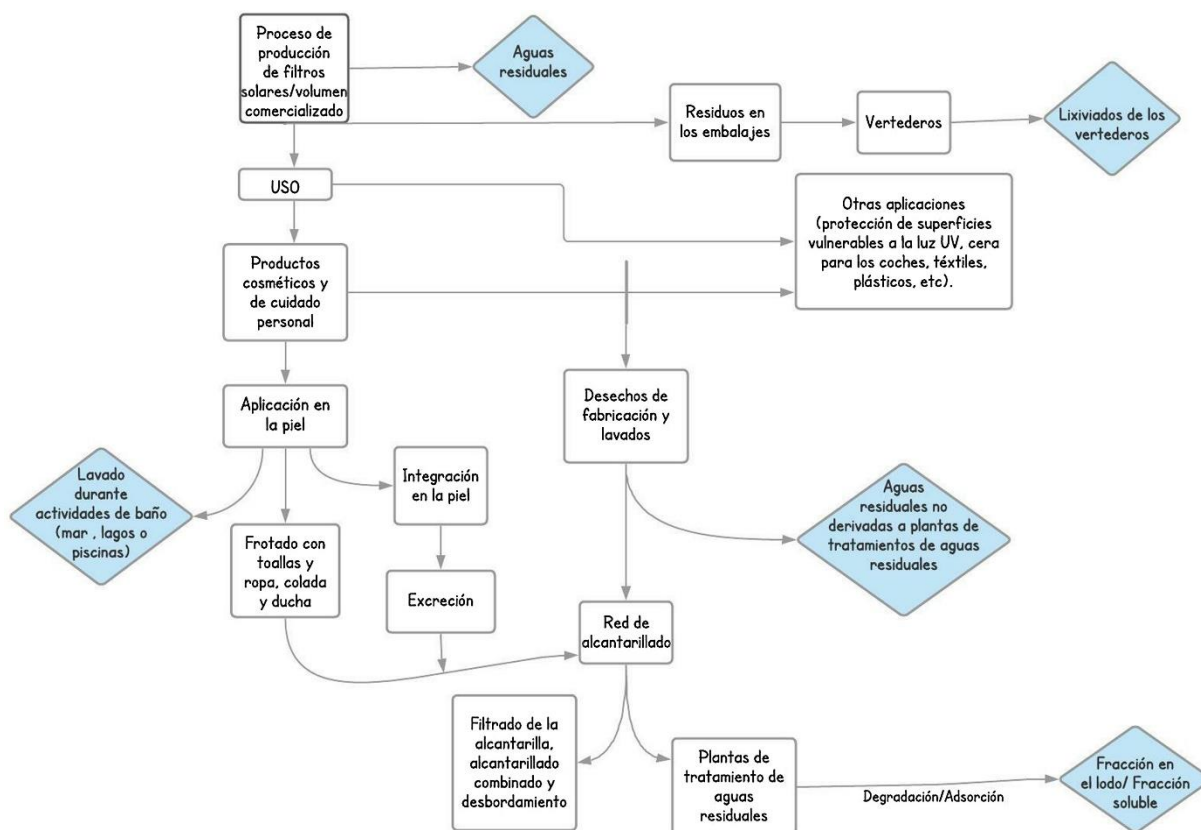


Figura 6.1 Esquema de las rutas de acceso de contaminantes fotoprotectores en el medio acuático. Adaptado de Couselo-Rodríguez *et al.*, (2022).

Diversos son los estudios in situ que se dedican al muestreo de aguas naturales, principalmente marinas, que aspiran determinar la presencia de estos compuestos y estudiar sus problemáticas implicaciones. Se recopila en la tabla 6.2 un listado de estudios, referentes a la ocurrencia y distribución de los compuestos de filtros solares en distintas aguas naturales analizadas, con la finalidad de sintetizar la información y facilitar la posterior comparación.

Tabla 6.2. Resumen de los estudios analizadas por autor, método de muestreo, tipo de muestra y resultado de los principales compuestos encontrados. Fuente: elaboración propia.

Distribución geográfica	Muestreo	Tipo de muestra	Principales compuestos encontrados ^a	Rango de concentraciones, ng/L	Referencia bibliográfica
Suiza (Zúrich y Heuttunsee)	abril-septiembre 1998	Agua fluvial	OC, BP-3, BMDBM, EHMC y MBC	OC: <2 - 27 BP-3: <2 - 125 BMDBM: <20 - 24 EHMC: <2 - 25 MBC: <2 - 82	Poiger <i>et al.</i> (2004)
Brasil (São Paulo)	2012-2014 de 7 a.m. - 10:30 a.m.	Agua fluvial y de estación de	EHMC y BP-3	EHMC: 55 - 101 BP-3: 18 - 115	da Silva <i>et al.</i> (2015)

tratamiento					
España (Gran Canaria)	mayo-noviembre de 2011 10 a.m. - 5 p.m.	Agua marina	OC, BMDBM y BP-3	OC: <2,8 - 1324,9 BMDBM: <2,0 - 1170,3 BP-3: <1,4 - 3316,7	Sánchez Rodríguez <i>et al.</i> (2015)
Japón (Kumamoto)	Verano e invierno de 2010 y 2011, muestreo a lo largo de 24h	Agua marina	EHMC y EHS	EHMC: 11 - 1080 EHS: 2,0 - 23,1	Sankoda <i>et al.</i> (2015)
No especificado	Durante el verano (no especifica el año)	Agua marina y fluvial	OC y BP-3	OC: 1600 - 497000 BP-3: 420 - 692000	Vila <i>et al.</i> (2016)
Corea del Sur (Nakdong, Guemho, Nam)	Primavera, otoño y verano 2011	Agua fluvial y de estación de tratamiento	EHMC, EHS, BP-3, BP y OD-PABA	EHMC: <1,43 - 250 EHS: <1,43 - 2000 BP-3: <1,43 - 3500 BP: <1,43 - 5500 OD-PABA: <1,43 - 500	Ekpeghere <i>et al.</i> (2016)
Australia (Victoria)	agosto 2011	Agua de estuario	MBC, EHMC y OC	MBC: 0,1 - 642 EHMC: 8,9 - 642 OC: 2,9 - 109	Allinson <i>et al.</i> (2018)
China (Chohu)	septiembre de 2016	Agua fluvial	4-MBC, BP y BP-3	4-MBC: 7,94 - 15,8 BP: 159 - 329 BP-3: 28,7 - 95,9	Tang <i>et al.</i> (2018)
Hawaii (Ohalu)	octubre de 2017	Agua marina	OC y BP-3	OC: <0,3 - 26,9 BP-3: <0,3 - 136,2	Mitchelmore <i>et al.</i> (2019)
Portugal (Duero)	Primavera (marzo-abril), verano (junio), otoño (octubre-noviembre) e invierno (febrero)	Agua estuario	EHS y EHMC	EHS: 58 - 470 EHMC: 61 - 539	Cunha <i>et al.</i> (2022)
Túnez (Ras Kaboudia a Zarzis)	octubre de 2018 a marzo de 2019	Agua marina	EHMC, BP-3 y ET-PABA	EHMC: 61 - 420 BP-3: 16,4 - 66,9 ET-PABA: 7,3 - 37,7	Ferdaws Fenni <i>et al.</i> (2022)

Portugal, (Lisboa y Algarve) y España (Cádiz, Málaga, Murcia-Mar Menor)	mayo y agosto de 2021, dos veces al día, en un intervalo de 12h entre cada una	Agua marina	BP-4 y OC	BP-4: máxima de 633 OC: máxima de 321	Mozas-Blanco <i>et al.</i> (2023)
Francia (Hèrault)	Pre-verano, verano y post verano de 2020 y 2021 12 a.m., 16 p.m. y 18 p.m.	Agua marina	TiO ₂ , OC, BMDBM y OMC	TiO ₂ : máxima de 269200 OC: máxima 5000 BMDBM: máxima 900 OMC: máxima de 900	Thallinger <i>et al.</i> (2023)

^a Abreviaciones: **BMDBM** (avobenzona); **BP-3** (benzofenona-3); **EHS** (salicilato 2-etilhexilo); **EHMC** (4-etilhexil metoxicinamato); **ET-PABA** (etil-4-aminobenzonato); **MBC** (4-Metilbencilideno alcanfor); **OC** (octocrileno); **OD-PABA** (etilhexil dimetil *p*-aminobenzoato); **OMC** (octil metoxicinamato)

Acercándose a la realidad española, Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) encuentra con cierta frecuencia y en cantidades significativas los compuestos orgánicos OC, BMDBM y BP-3 en las aguas de 6 playas de Gran Canaria, con concentraciones máximas de 1324,9 ng/L, 1770,3 ng/L y 3316,7 ng/L, respectivamente. Las concentraciones detectadas exhiben valores significativamente superiores al recién estudio de Mozas-Blanco *et al.* (2023), muestreado en España y Portugal, con valores de 432 ng/L (BP-3) y 321 ng/L (OC). De manera similar, también se constata concentraciones superiores a los valores máximos detectados en aguas fluviales brasileñas (BP-3 101 ng/L), aguas marinas de la costa francesa (BMDBM 900 ng/L) y de la costa hawaiana (BP-3 136 ng/L y OC 26,9 ng/L) (da Silva *et al.*, 2015; & Mitchelmore *et al.*, 2019; Thallinger *et al.* 2023). Hasta el presente momento, estos compuestos emergentes no están precisamente regulados bajo una legislación.

El estudio Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) asocia la presencia de OC a BMDBM; el octocrileno reduce la velocidad degradativa del BMDBM, lo que justifica su formulación conjunta en los filtros solares comercializables y la alta concentración de ambos en las muestras de agua. Aunque se observa que las playas ubicadas al suroeste de la región presentaran mayoritariamente valores crecientes de concentraciones de filtros UV de mayo a noviembre, el estudio no determina una variación temporal clara, que

es justificado por la presencia masiva de turistas en muchos meses del año. Por otro lado, en el estudio de Mozas-Blanco *et al.* (2023), también ubicado en España, pero en la Península Ibérica, identifica la correlación entre el flujo de turistas, el periodo de muestreo y las altas concentraciones de BP-3 (666 ng/L). El autor sugiere que la alta frecuencia y concentración del compuesto se debe a que su presencia no es exclusiva de la formulación de filtros solares, sino que también tiene uso industrial.

Un factor importante que destacar, que no fue mencionado en las demás publicaciones científicas abordadas en este TFG, excepto por Mozas-Blanco *et al.* (2023), es la potencial interferencia de la pandemia del Covid-19 en niveles de compuestos fotoprotectores encontrados en las aguas de muestreo. La restricción de movilidad interna de la Península Ibérica, e entre países, impuestas como medidas de seguridad pudo interferir en la concentración final muestreada, dada la menor frecuencia de visitantes si comparada a condiciones situaciones habituales, lo que sugiere la posibilidad de actuar como factor atenuador de las concentraciones de compuestos fotoprotectores.

También en la costa mediterránea, específicamente en el litoral francés, Thallinger *et al.* (2023) registra elevadas concentraciones máximas de los compuestos TiO₂, OC, BMDBM y OMC: 269200 ng/L, 5000 ng/L, 900 ng/L y 900 ng/L, respectivamente. El valor de concentración del compuesto BMDBM (1770,3 ng/L) no supera los valores máximos detectados en los estudios de las Islas de Gran Canaria, tampoco en la localidad de muestreo no identificada del estudio de Vila *et al.* (2016) (Sánchez Rodríguez *et al.* 2015). La concentración del filtro inorgánico (TiO₂) en todos los muestreos demuestra ser significativamente superior a los filtros orgánicos, pero, por la carencia de estudios de detección de filtros inorgánicos en muestras de agua, se dificulta establecer un marco comparativo entre concentraciones.

Se comprueba que la naturaleza fisicoquímica del compuesto fotoprotector y la afluencia de turistas en la región influye directamente en su nivel en el entorno. El estudio se aplicó a un muestreo a distintas profundidades en la columna de agua, resultando en una distribución vertical heterogénea de las especies químicas que según su lipofilidad se concentran en capas más o menos profundas de agua, como el caso del octocrileno situado superficialmente. Se demostró que los períodos de máxima concentración coincidieron con épocas de mayor flujo de turistas (verano) y con los horarios entre 4 p.m. y 7p.m.

Aunque el estudio de Vila *et al.* (2016) se enfoque en la optimización de técnicas

cromatográficas para la detección de compuestos de protección UV en muestras acuosas, el octocrileno es el compuesto más detectado en las muestras de aguas fluviales, con concentraciones alrededor de 500000 ng/L. Ya en muestras de agua marina se destaca la presencia de BP-3 con concentración de 692000 ng/L. Las concentraciones máximas de octocrileno registradas son exactamente 100 veces superiores a las detectadas en el litoral francés (5000 ng/L) (Thallinger *et al.*, 2023). Ninguna otra bibliografía utilizada en este TFG registra concentraciones superiores a las obtenidas en el estudio de Vila *et al.* (2016). El estudio no especifica la ubicación exacta del muestreo, sin embargo, el autor garantiza que provienen de áreas con gran flujo de personas muestreadas en el verano, época de mayor susceptibilidad de utilización de filtros solares.

En Suiza, por otro lado, los filtros de protección ultravioleta, como el OC, BP-3, BMDBM, EHMC y MBC, fueron detectados en bajas concentraciones si comparadas a otros estudios europeos como Sánchez Rodríguez *et al.* (2015) y Mozas-Blanco *et al.* (2023), ya que ningún compuesto superó los 125 ng/L en las máximas concentraciones (Poiger *et al.*, 2004). Se estima previamente al estudio los posibles valores de concentración de compuestos fotoprotectores en las muestras de agua de ambos lagos suizos; no obstante, los valores obtenidos en el análisis final revelan concentraciones significativamente inferiores a las previstas para el peor escenario (39 a 125 ng/L). Se observa la reducción de concentración de estas sustancias en periodos de julio a agosto y septiembre a octubre, en que se formula la hipótesis por parte de los autores que los procesos de eliminación de compuestos juegan un papel importante en la dinámica del lago por la sedimentación o biodegradación de las sustancias; o, por otro lado, la sobreestimación estadística de las concentraciones esperadas.

De forma simultánea, Sankoda *et al.* (2015), Tang *et al.* (2018), Thallinger *et al.* (2023) y Mozas-Blanco *et al.* (2023) identifican una tendencia temporal que relaciona directamente la afluencia de turistas con el incremento de la concentración y presencia de compuestos fotoprotectores en muestras de agua marina, debido a la introducción directa al medio acuático. De acuerdo con Tang *et al.* (2018), es posible establecer una relación entre la densidad poblacional en las zonas de muestreo y las altas concentraciones de compuestos fotoprotectoras. Se menciona la participación directa de turistas en áreas de baño en la región que contribuye para el aporte de tales compuestos al medio ambiente, específicamente los ríos y sus afluentes. Refuerza

también la posibilidad de aportes antropogénicos de aguas domésticas provenientes de plantas de tratamiento o descargas provenientes del polo técnico y económico de Hefei ubicado en las proximidades.

Sankoda *et al.* (2015) detecta en muestras de agua marina provenientes de la costa japonesa concentraciones máximas superiores a 1000 ng/L de EHMC, así como una variación diaria de este contaminante en las muestras de agua. El incremento de EHMC se observa desde el periodo diurno hasta el vespertino, reduciendo sus niveles de concentración en las muestras de la noche, coincidiendo con los periodos de mayor flujo turístico. No se detecta tales variaciones diurnas-vespertinas para el compuesto EHS dado su alta velocidad degradativa, lo que justifica su concentración máxima por las mañanas (Sankoda *et al.*, 2015). Compuestos como OD-PABA y 4-MBC no fueron detectados en ninguna de las 26 muestras de agua marina, un resultado completamente esperado visto que no son compuestos permitidos en la formulación de los productos japoneses.

El estudio de Sankoda *et al.* (2015) refuerza la idea de que la variabilidad y límites de detección de compuestos UV encontrados en aguas naturales esta intrínsecamente relacionado con la ubicación geográfica de muestreo y las legislaciones únicas del país o región. Por lo tanto, es esperable que los compuestos restringidos o prohibidos por la legislación de un país no sean comúnmente encontrados en muestras ambientales. Otro punto pertinente que destacar es la escasa aparición de OD-PABA en las muestras ambientales analizadas, con excepción del estudio Ekpeghere *et al.* (2016), y que puede ser justificada por su potencial efecto alergénico en humanos y su constante sustitución por otros derivados (Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad, 2015).

En el litoral de Túnez fueron detectadas altas concentraciones de octinoxato o EHMC, (1420 ng/L) y otros 8 compuestos fotoprotectores en menor cantidad y frecuencia entre las regiones de muestreo (Fenni *et al.*, 2022). Los autores afirman la inexistencia de una variación estacional clara en el estudio, dado que en general las concentraciones de los compuestos se mantuvieron sin variaciones significativas a lo largo de los 6 meses de experimento. Por otro lado, validan la existencia de una variación geográfica según los distintos puntos de muestreo que puede estar condicionada por las corrientes marinas y la presencia de una plataforma continental en la región que contribuyen para su dispersión o concentración (Fenni *et al.*, 2022). Los compuestos se distribuyen en entre el agua y sedimento según su coeficiente de

partición sedimento-agua (Kd); el EHMC registró valores más bajos de Kd si comparados a los demás compuestos de protección UV y parabenos, con una alta tendencia a interactuar con la fase acuosa, lo que justifica sus mayores concentraciones en el agua y no en sedimentos.

No resulta sorprendente que los compuestos OC, BP-3 y BMDBM sean los más frecuentemente encontrados y los que alcanzan mayores concentraciones en las muestras de aguas naturales, considerando que son las sustancias más utilizadas en las formulaciones cosméticas dermoprotectoras de la actualidad (Grupo de trabajo de la Guía de Práctica Clínica sobre Lupus Eritematoso Sistémico, 2015). No se identifica límites regulatorios de concentración para estos compuestos en aguas en las normativas europeas, tal como ocurre en con gran parte de los compuestos emergentes. La legislación vigente, Reglamento de Cosméticos (CE) nº 1223/2009, que se aplica a los países pertenecientes a la Unión Europea, únicamente regula la concentración límite de compuestos fotoprotectores permitida en la formulación del cosmético y no su concentración en el ambiente.

Por otro lado, los filtros inorgánicos fueron únicamente mencionados y cuantificados en el estudio más reciente de Thallinger *et al.* (2023), que desde una perspectiva puede ser interpretado como el resultado de la baja frecuencia de comercialización de filtros físicos (inorgánicos) o el inicio del interés de estudio por tales compuestos.

6.3 Implicaciones ambientales y para la salud humana

Los filtros solares, aunque muchas veces encontrados en cantidad traza en aguas naturales, suponen implicaciones negativas no solo ecológicas, sino también consecuencias que afectan directamente a la calidad de vida y bienestar humano. Muchos estudios se centran en el análisis de la toxicidad de compuestos de protección UV a los ecosistemas acuáticos, sin embargo, en menor proporción a los ecosistemas terrestres. Estudios han demostrado la capacidad de bioacumulación en organismos de tales compuestos fotoprotectores que no son biodegradables debido a su baja solubilidad en agua (filtros orgánicos) y alta afinidad a los tejidos lipídicos de las especies marinas (Cadena-Aizaga *et al.*, 2020). Tales evidencias fueron demostradas por Mitchelmore *et al.* (2019) con la identificación de sustancias como BP-3, OMC, OC en formaciones de corales en 19 playas hawaianas distintas. También la presencia de BP-3, OC, OMC, OD-PABA en muestras hepáticas y en branquias de pescados de la familia *Mugilidae*, que confirman la capacidad de estos compuestos de bioacumular en tejidos de organismos (Thallinger *et al.*, 2023). El

pescado de agua salada *Sparus aurata*, popularmente conocido como “pez dorado”, sometido experimentalmente a concentraciones de 50 mg/L de BP-3 durante un periodo mínimo de catorce días, experimenta alteraciones en la metabolización de lípidos en el hígado, específicamente por el cambio de metabolitos al final del procesamiento de aminoácidos (Lozano *et al.*, 2020). Aunque las concentraciones de exposición suelen ser del orden de ng/L, el estudio hecho en laboratorio ha empleado concentraciones de mg/L del filtro UV, con la finalidad de evaluar controladamente las potenciales afecciones y bioacumulación en peces óseos.

La toxicidad de estos compuestos afecta directamente la estabilidad fisiológica y reproductora, de los organismos marinos. Se observa que los corales, cuando expuestos in-vitro a umbrales de 8000-340000 ng/L para el BP-2 y BP-3, suelen presentar deformidades estructurales, disminución de la tasa de crecimiento o incluso la muerte (Mitchelmore *et al.*, 2019). El blanqueamiento de los corales se produce por toxicidad a BP-4, BP-3, OC y EHMC y estrés ambiental del individuo simbiote (zooxantelas) que cesa el suministro de metabolitos vitales al huésped, produciendo así el blanqueamiento y la muerte del organismo (Mitchelmore *et al.*, 2019; Couselo-Rodríguez *et al.*, 2022; Mozas-Blanco *et al.*, 2023). Las microalgas también fueron objeto de estudio y se vieron afectadas en presencia de compuestos como el BP-3, OC y OD-PABA, alterando su tasa fotosintética y ocasionando la reducción de la velocidad de crecimiento (Couselo-Rodríguez *et al.*, 2022).

Los estudios se centran mayoritariamente en las condiciones adversas de estos compuestos en organismos acuáticos marinos, lo que justifica la necesidad de investigación exhaustiva de sus potenciales afecciones en la fauna y flora de agua dulce. Países como Hawái y Tailandia aplicaron medidas restrictivas al uso de algunos componentes de los filtros solares, principalmente los pertenecientes al grupo de las benzofenonas (BP-3), como solución a la protección ambiental frente a sus efectivas y potenciales implicaciones ecológicas vinculadas al blanqueamiento de corales (Mozas-Blanco *et al.*, 2023).

El estudio de las afecciones negativas provocadas por compuestos fotoprotectores no fue limitada al estudio de peces, cnidarios u organismos fotosintéticos. Las investigaciones de Alonso *et al.* (2015) en la costa brasileña analizaron cómo se comportan estos compuestos en mamíferos. De manera pionera, el estudio concreta la transferencia de compuestos como 4-MBC, EHMC y OD-PABA y piretroides (insecticidas) entre madre y feto vía placenta, en uno de los dos casos analizados,

alterando el sistema hormonal de estos organismos. Además de eso, así como en otros estudios mencionados, reafirmar la bioacumulación intramuscular de estos contaminantes (Alonso *et al.*, 2015). Sin embargo, según Thallinger *et al.* (2023), tales afecciones negativas a la biota pueden surgir de la interacción de filtros UV con otros componentes de la formulación y no necesariamente de su acción aislada.

Se destaca la necesidad de fomento de estudio e investigaciones sobre las implicaciones ambientales de los filtros inorgánicos compuestos por material nanoparticulado (Slomberg *et al.*, 2021). Estudios señalan la potencialidad de daño epidérmico ocasionadas por la actividad degradativa de moléculas orgánicas por del subproducto de TiO₂ y toxicidad, daños genómicos y a membranas de microalgas costeras (Sendra *et al.*, 2017; Slomberg *et al.*, 2021).

Por otro lado, muchos estudios se dedican a analizar los impactos de tales compuestos a la salud y bienestar humano puesto que el agua es un recurso ampliamente usado y de vital necesidad para el hombre. Las sustancias fotoprotectoras ya fueron encontradas en diversas partes del tejido humano y cada caso supone implicaciones particulares. Cercana a la temática de Alonso *et al.* (2015), Valle-Sistac *et al.* (2016) investigaron sobre la presencia de filtros de protección UV del grupo benzofenonas (benzofenona-4) y parabenos en la placenta humana. En este estudio, además de reafirmar la bioacumulación de compuestos fotoprotectores en tejidos, también sugieren la transferencia placentaria entre madre y feto, que pueden alterar en el sistema endocrino humano por su exposición tópica o por altas concentraciones en el agua contaminada (Valle-Sistac *et al.*, 2016). El carácter más hidrofílico del BP-4 comparado a otras sustancias del grupo de las benzofenonas, justifica las altas concentraciones en el tejido placentario, dada su composición mayoritariamente acuosa. También fueron encontrados vestigios de 4-MBC, OMC, OC en la orina de una cohorte de individuos norteamericanos y en muestras de leche materna (Couselo-Rodríguez *et al.*, 2022).

7 CONCLUSIÓN

La presente revisión bibliográfica permitió reunir y destacar estudios sobre la presencia de filtros solares en aguas naturales, así como su determinación y detección mediante técnicas cromatográficas. Se revisó la matriz de ocurrencia y distribución de tales compuestos, así como las más recurrentes técnicas de análisis (basándose en sus fortalezas y debilidades) y sus implicaciones ecológicas y

humanas. Se confirma la presencia de compuestos de protección UV principalmente en aguas marinas y fluviales, además de su capacidad de bioacumulación en tejidos vivos.

Los estudios experimentales analizados, de manera general, comprueban la existencia de una correlación directa entre el flujo de turistas y aumento de las concentraciones de filtros de radiación ultravioleta detectados en las muestras ambientales (agua), así como una variación estacional y geográfica de las concentraciones detectadas. En temporadas veraniegas se cuantifica una mayor concentración de compuestos fotoprotectores en matrices acuosas naturales, como playas y ríos.

En definitiva, gran parte de los estudios analizados evidencia mayor presencia y frecuencia de contaminantes orgánicos frente a los inorgánicos, un resultado esperado dada su mayor disponibilidad en el mercado. Los compuestos más frecuentemente encontrados y que registraron mayores concentraciones fueron el octocrileno, benzofenona-3 y EHMC, que coinciden, en parte, con los grupos de compuestos mencionados en las listas de observación del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico y en la Guía de Práctica Clínica sobre Lupus Eritematoso Sistémico. Aunque resulte de menor utilización, debe ser promocionado el estudio de los filtros inorgánicos, como herramienta de conocimiento sobre sus impactos humanos y ambientales y adaptación de formulación a la necesidad del mercado.

Entre las principales técnicas de análisis se destaca la SPE para tratamiento de muestras, y la CG-MS, para detección y cuantificación de compuestos principalmente orgánicos; seguido por el acoplamiento de MS en tándem que confiere un mayor aporte de información estructural del compuesto de interés, comúnmente usado en muestras ambientales complejas.

8 BIBLIOGRAFÍA

- Abdu Hussen, A. (2022). *High-Performance Liquid Chromatography (HPLC): A review*. *Annals of Advances in Chemistry*, 6(1), 010–020. <https://doi.org/10.29328/journal.aac.1001026>
- Academic & Institutional Research (2016). *Espectrometría de masas Fundamentos y teoría*. Agilent Technologies. Recuperado de:

https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/5991-5857_Agilent_MS_Theory_ES.pdf

- Allinson, M., Kameda, Y., Kimura, K., & Allinson, G. (2018). *Occurrence and assessment of the risk of ultraviolet filters and light stabilizers in Victorian estuaries*. *Environmental science and pollution research international*, 25(12), 12022–12033. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1386-7>
- Alonso, M. B., Feo, M. L., Cayo Corcellas, Gago-Ferrero, P., Bertozzi, C. P., Marigo, J., Flach, L., Carolina, A., Carvalho, V. L., Azevedo, A. F., Paulo, J., José Lailson-Brito, Malm, O., M. Silvia Diaz-Cruz, Eljarrat, E., & Damià Barceló. (2015). *Toxic heritage: Maternal transfer of pyrethroid insecticides and sunscreen agents in dolphins from Brazil*. *Environmental Pollution*, 207, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.039>
- Amorim, A. F. V. de. (2019). *Química: Métodos Cromatográficos* (1ª ed.). Fortaleza: UECE. pp 41-65. Recuperado de: <https://educapes.capes.gov.br/bitstream/capes/559763/2/Livro%20M%C3%A9todos%20Cromatogr%C3%A1ficos.pdf>
- Asociación Española Contra El Cáncer. (2022). *Cáncer de piel - Presentación*. Recuperado de: <https://www.contraelcancer.es/es/todo-sobre-cancer/tipos-cancer/cancer-piel>
- Bejaoui Kefi, B., Bouchmila, I., Martin, P., & M'Hamdi, N. (2022). Titanium Dioxide Nanotubes as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Copper in Natural Water Samples. *Materials*, 15(3), 822. <https://doi.org/10.3390/ma15030822>
- Benkeblia, N. (2023). *Gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry metabolomics platforms: Tools for plant oligosaccharides analysis*. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100304. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100304>
- Caballero, G., & García, M. (2020). *Aplicaciones biomédicas de la espectrometría de masa*. Editorial UNAJ, pp. 17-26. Recuperado de: <https://biblioarchivo.unaj.edu.ar/uploads/241a3146408b379837c5f90c1d5d920d6521f970.pdf>
- Cadena-Aizaga, M. I., Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padrón, M. E., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2020). *Organic UV filters in marine*

environments: An update of analytical methodologies, occurrence and distribution. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 25, e00079. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00079>

- Ceballos, P. (2022). *Los rayos UV y su efecto sobre la piel.* Acerca Ciencia. Recuperado de: <https://www.acercaciencia.com/2022/02/16/los-rayos-uv-y-su-efecto-sobre-la-piel/>
- Chaparro-Reyes, D., Rodríguez, S., & De la Hoz Stevenson, J. L. (2023). *Seguridad humana y ambiental de los protectores solares: primum non nocere.* Piel: Formación Continuada en Dermatología, 38(4), pp. 262-269. 10.1016/j.piel.2022.07.004
- Cortez Vila, J.A., Lacy Niebla, R.M., y Vega Memije, M.E. (2024). *Revelando la historia de los protectores solares.* Dermatología Cosmética, Médica y Quirúrgica, 22, pp. 106-108. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/379822199 Revelando la historia de los protectores solares](https://www.researchgate.net/publication/379822199_Revelando_la_historia_de_los_protectores_solares)
- Couselo-Rodríguez, C., González Esteban, P. C., Diéguez Montes, M.P., & Flórez, Á. (2022). *Impacto de los filtros ultravioleta en el entorno natural.* Actas Dermo-Sifiliográficas. 113(8).10.1016/j.ad.2022.03.010
- Cunha, S. C., Ferreira, R., Marmelo, I., Vieira, L. R., Anacleto, P., Maulvault, A., Marques, A., Guilhermino, L., & Fernandes, J. O. (2022). *Occurrence and seasonal variation of several endocrine disruptor compounds (pesticides, bisphenols, musks and UV-filters) in water and sediments from the estuaries of Tagus and Douro Rivers (NE Atlantic Ocean coast).* Science of the Total Environment, 838, 155814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155814>
- Ekpeghere, K. I., Kim, U. J., O, S. H., Kim, H. Y., & Oh, J. E. (2016). *Distribution and seasonal occurrence of UV filters in rivers and wastewater treatment plants in Korea.* The Science of the total environment, 542(Pt A), 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.033>
- Fenni, F., Sunyer-Caldú, A., Ben Mansour, H., & Diaz-Cruz, M. S. (2022). *Contaminants of emerging concern in marine areas: First evidence of UV filters and paraben preservatives in seawater and sediment on the eastern coast of Tunisia.* Environmental Pollution, 309, 119749. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119749>

- Férrez Melgarejo, J. G. (2014). *Nuevos métodos de pretratamiento de muestra para el análisis de alimentos mediante cromatografía líquida*. Tesis doctoral, Universidad de Murcia. Recuperado de: <https://digitum.um.es/digitum/bitstream/10201/39408/1/Tesis%20Juana%20Gema%20F%c3%a9rez%20Melgarejo.pdf>
- Flor, J., Davolos, M. R., & Correa, M. A. (2007). *Protectores solares*. Química Nova, 30(1), pp. 153-158. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100027>
- Gago Ferrero, P. Díaz Cruz, M. S. & Barceló, D. (2011). *Ocurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants*. Chemosphere, 84(9), 1158-1165. 10.1016/j.chemosphere.2011.04.003
- García de Marina Bayo, A., & Yusá Marco, D. J. (2016). *HPLC Intrumental*. Editorial Universitat Politècnica de València. Recuperado de: <https://lectura-unebook-es.eu1.proxy.openathens.net/viewer/9788490483572/2>
- Giokas, D. L., Sakkas, V. A., & Albanis, T. A. (2003). *Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–photodiode array detection and gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1026(1-2), 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.114>
- Gissera García, M. J. y María del Carmen Quintana Mani (2014). *Introducción a la cromatografía líquida de alta resolución*. Editorial Universidad Autónoma de Madrid. Recuperado de: <https://elibro.net/es/ereader/ujaen/53955?page=29>
- Gomez Gil, C. (2018). *Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS): una revisión crítica*. En C. Gómez Gil. Papeles de relaciones ecosociales y cambio global, 140, pp. 107-108. Recuperado de: https://www.fuhem.es/papeles_articulo/objetivos-de-desarrollo-sostenible-ods-una-revision-critica/
- Gutiérrez, M., & Droguet, M. (2002). *La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor*. Nº, 122, pp. 35-40. Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/2733/5CROMGASES.pdf>
- Grupo de trabajo de la Guía de Práctica Clínica sobre Lupus Eritematoso Sistémico (2015). *Guía de Práctica Clínica sobre lupus eritematoso sistémico*.

pp. 183-186. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. Servicio de Evaluación del Servicio Canario de la Salud. Guías de Práctica Clínica en el SNS. Recuperado de: https://portal.guiasalud.es/wp-content/uploads/2018/12/GPC_549_Lupus_SESCS_resum.pdf

- *Instituto Nacional de Estadística*. (s.f). Recuperado de: <https://www.ine.es>
- Joint Research Centre, Gomez Cortes, L., Porcel Rodriguez, E., Marinov, D., & Sanseverino, I. (2025). *Selection of substances for the 5th Watch List under the Water Framework Directive*. Publications Office of the European Union. Recuperado de: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/956398>
- Lamarque, A. (2008). *Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica* (1 ed.). Editorial Brujas, pp. 45-49. Recuperado de: <https://elibro.net/es/ereader/ujaen/76555?page=45>
- León-González, M., and Pérez-Arribas, L. 2000. *Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration*. *J. Chromatogr. A*, pp. 3-16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00942-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00942-0)
- Lim, H. W., y Draelos, Z. D. (2010). (2008) *Clinical Guide to sunscreens and photoprotection*. CRC Care. pp 5-7. Recuperado de: <http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/57464/1/29.pdf.pdf>
- Lozano, C., Givens, J., Stien, D., Matallana-Surget, S., & Lebaron, P. (2020). Bioaccumulation and Toxicological Effects of UV-Filters on Marine Species. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 94, 85–130. https://doi.org/10.1007/698_2019_442
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2022). Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes/lista-observacion.html>
- Mitchelmore, C. L., He, K., Gonsior, M., Hain, E., Heyes, A., Clark, C., Younger, R., Schmitt-Kopplin, P., Feerick, A., Conway, A., & Blaney, L. (2019). *Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii*. *Science of the Total Environment*, 670, 398–410. [10.1016/j.scitotenv.2019.03.034](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.034)
- Mozas-Blanco, S., Rodríguez-Gil, J. L., Kalman, J., Quintana, G., Díaz-Cruz,

M. S., Rico, A., López-Heras, I., Martínez-Morcillo, S., Molas, M., Lertxundi, U., Orive, G., Santos, O., & Valcárcel, Y.1... (2023)1. *Occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in coastal waters of the Iberian Peninsula. Marine Pollution Bulletin*1, 1961, 1156441. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115644>

- Peñalver Hernando, A. M. (2002). *Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medioambiental*. [Memoria de doctorado, Universitat Rovira i Virgili]. Tarragona, España, pp. 11-51. Recuperado de: <https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/8988/tesis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Pereira, L. A. (2010). *Desenvolvimento de metodologias espectrométricas para determinação de metais em água, sedimento e peixe empregando suspensões e solubilização alcalina* [Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais]. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.
- Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M. E., Bergqvist, P.-A., & Müller, M. D. (2004). *Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. Chemosphere*, 55(7), pp. 951–963. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.012
- Polo Díez L. M. (2015). *Fundamentos de cromatografía*. Editorial Madrid: Dextra.
- Prodanov, C. C., y De Freitas, E. C. (2013). *Metodologia do Trabalho Científico: Métodos e Técnicas de Pesquisa e do Trabalho Acadêmico*. Editorial Feevale. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/359118465_Metodologia_do_Trabalho_Cientifico_metodos_e_tecnicas_da_pesquisa_e_do_trabalho_academico
- Ramos, S., Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2015). *Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment - A review. Science of the Total Environment*, 526, pp. 278–311. 10.1016/j.scitotenv.2015.04.055
- Reyes-Garcés, N., Gionfriddo, E., Gómez-Ríos, G. A., Alam, M. N., Boyací, E., Bojko, B., & Pawliszyn, J. (2018). *Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions. Analytical Chemistry*, 90(1), pp. 302-340.

- Ríos Acevedo, J. J. (2017). *Nuevos desarrollos metodológicos em SPME* [Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid]. Recuperado de: <https://docta.ucm.es/rest/api/core/bitstreams/1b789173-5fd5-4b73-9c91-6d0a6de2ad32/content>
- Rodil, R., Quintana, J. B., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., & Prada-Rodríguez, D. (2008). *Multiclass determination of sunscreen chemicals in water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical chemistry, 80(4), 1307–1315.* <https://doi.org/10.1021/ac702240u>
- Rodríguez, J. J. (2015). *Muestreo y preparación de la muestra*. Barcelona: Cano Pina, pp. 286-289. Recuperado de: <https://elibro.net/es/ereader/ujaen/43107?page=286>
- Sánchez Rodríguez, A., Rodrigo Sanz, M., & Betancort Rodríguez, J. R. (2015). *Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. Chemosphere, 131, 85–90.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.054>
- Sankoda, K., Murata, K., Tanihata, M., Suzuki, K., Nomiyama, K., & Shinohara, R. (2015). *Seasonal and Diurnal Variation of Organic Ultraviolet Filters from Personal Care Products Used Along the Japanese Coast. Arch Environ Contam Toxicol, 68(2), 217–224.* [10.1007/s00244-014-0106-7](https://doi.org/10.1007/s00244-014-0106-7)
- Sendra, M., D Sánchez-Quiles, Blasco, J., I. Moreno-Garrido, L.M. Lubián, S. Pérez-García, & A. Tovar-Sánchez. (2016). *Effects of TiO2 nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment. Environment International, 98, 62–68.* <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.024>
- Sierra, I. Pérez, D. y Morante, S. (2008). *Prácticas de análisis instrumental*. Madrid, Spain: Dykinson. Recuperado de: <https://elibro.net/es/ereader/ujaen/34223?page=1>.
- da Silva, C. G. A., & Collins, C. H. (2011). *Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. Química Nova, 34(4), 665–676.* <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>
- da Silva, C. P., Emídio, E. S., & de Marchi, M. R. R. (2015). *The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil).*

Environmental Science and Pollution Research, 22(24), 19706–19715.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5174-3>

- Slomberg, D. L., Catalano, R., Bartolomei, V., & Jérôme Labille. (2020). *Release and fate of nanoparticulate TiO₂ UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type*. Environmental Pollution, 271, 116263–116263. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116263>
- Soria, A., & Moreno Fernández, Á. (2022). *¿Será el cáncer de piel la próxima gran epidemia?* The Conversation. Recuperado de: <https://theconversation.com/sera-el-cancer-de-piel-la-proxima-gran-epidemia>
- Taleuzzaman, M., Ali, S., Gilani, S. J., Imam, S. S., & Hafeez, A. (2015). *Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) - A Review*. Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, 2(6), 1–5.
- Tang, Z., Han, X., Li, G., Tian, S., Yang, Y., Zhong, F., Han, Y., & Yang, J. (2018). *Occurrence, distribution and ecological risk of ultraviolet absorbers in water and sediment from Lake Chaohu and its inflowing rivers, China*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 164, 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.045>
- Tashiro, Y., & Kameda, Y. (2013). *Concentration of organic sun-blocking agents in seawater of beaches and coral reefs of Okinawa Island, Japan*. Marine Pollution Bulletin, 77(1-2), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.013>
- Thallinger, D., Labille, J., Milinkovitch, T., Boudenne, J.-L., Loosli, F., Slomberg, D., Angeletii, B., & Lefrançois, C. (2023). *UV filter occurrence in beach water of the Mediterranean coast – A field survey over 2 years in Palavas-les-Flots, France*. International Journal of Cosmetic Science. <https://doi.org/10.1111/ics.12904>
- Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Díaz, M., Ibáñez, L., Barceló, D., & Díaz-Cruz, M. S. (2016). *Determination of parabens and benzophenone-type UV filters in human placenta. First description of the existence of benzyl paraben and benzophenone-4*. Environment International, 88, 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.034>
- Vila, M., Celeiro, M., Lamas, J. P., Dagnac, T., Llompart, M., & Garcia-Jares, C. (2016). *Determination of fourteen UV filters in bathing water by headspace*

solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical Methods, 8, 7069.
<https://doi.org/10.1039/c6ay01787h>

- World. (2023). *Una sola salud*. Who.int; World Health Organization: WHO. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/one-health>
- Yangmyung, M., & Jinah, Y. (2021). *History of sunscreen: An update view*. Journal of Cosmetic Dermatology 20(4), pp. 1045.10.1111/jocd.14004